

15 - Equações de estado para outros sistemas

1 Sistema linear

1.1 A equação $\tau = K(L - L_0)$, com $L_0(T)$

1.2 A equação $\tau = KT(L/L_0 - L_0^2/L^2)$

2 Filme superficial

2.1 A equação $\sigma = \sigma_0(1 - T/T_0)^n$, $n = 1$

2.2 A equação $\sigma = \sigma_0(1 - T/T_0)^n$, $n > 1$

2.3 A equação $(\sigma - \sigma_0)A = KT$

3 Célula reversível

3.1 Célula com $\mathcal{E}(T)$

3.2 Célula com $\mathcal{E}(T) = \mathcal{E}_0 + a(T - T_0) + b(T - T_0)^2 + c(T - T_0)^3$

4 Dielétrico

Consideramos aqui um sistema com três variáveis. As coordenadas termodinâmicas são T, p', E , em que p' é a polarização extensiva, ou momento de dipolo elétrico total, e E é o campo elétrico. Também podemos usar T, P, E , com P a polarização intensiva, ou momento de dipolo elétrico por unidade de volume, dada por

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

Embora p', P e E sejam vetores no caso geral, consideramos o caso mais simples de uma única direção, assim precisamos apenas dos módulos desses

vetores. O volume também é considerado fixo, logo temos três variáveis independentes, T, E, p' .

4.1 A equação de estado $P = (a + b/T)E$

Consideramos a equação para um dielétrico dada por,

$$P = \left(a + \frac{b}{T} \right) E, \quad (1)$$

com a e b constantes. As dimensões de a são,

$$\begin{aligned} a &\sim \frac{P}{E} = \frac{\text{momento de dipolo elétrico/volume}}{\text{campo elétrico}}, \\ &= \frac{Q \cdot L / L^3}{F/Q} = \frac{Q^2}{F \cdot L^2} = \frac{Q^2 T^2}{M \cdot L^3}, \end{aligned}$$

em que Q é carga, T é tempo, M é massa, e L é comprimento. As dimensões de b são,

$$b \sim aT = \frac{Q^2 T^2}{M \cdot L^3} \times \text{temperatura}.$$

As unidades *SI* de a são então $C^2 \cdot s^2 / kg \cdot m^3$, e de b são $C^2 \cdot s^2 \cdot K / kg \cdot m^3$.

A equação de estado em termos do momento de dipolo elétrico p' é,

$$p' = \left(a + \frac{b}{T} \right) V E, \quad (2)$$

com V constante. Como a equação é particularmente simples, podemos isolar E e T ,

$$\begin{aligned} E &= \frac{T p'}{(b + aT)V}, \\ T &= \frac{b V E}{p' - a V E}. \end{aligned} \quad (3)$$

Calculando as derivadas de interesse,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p'} &= \frac{bp'}{(b+aT)^2V}, \\ \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_T &= \frac{T}{(b+aT)V}, \\ \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_E &= -\frac{bVE}{T^2}.\end{aligned}$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p'} \left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_E \left(\frac{\partial p'}{\partial E}\right)_T = -1,$$

como esperado.

A energia interna

A primeira equação da energia é,

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

logo,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p'}\right)_T &= -T \frac{bp'}{(b+aT)^2V} + E, \\ &= -T \frac{bp'}{(b+aT)^2V} + \frac{Tp'}{(b+aT)V}, \\ &= \frac{ap'T^2}{(b+aT)^2V}.\end{aligned}$$

Integrando a expressão acima em relação a p' com T constante nos dá,

$$U(T, p') = \frac{aT^2p'^2}{2V(b+aT)^2} + na_0(T). \quad (4)$$

A energia interna intensiva é,

$$u(T, p') = \frac{U}{n} = \frac{aT^2p'^2}{2nV(b+aT)^2} + a_0(T). \quad (5)$$

Os calores específicos

A capacidade térmica $C_{p'}$ é,

$$C_{p'} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p'} = \frac{abTp'^2}{V(b+aT)^3} + n\dot{a}_0(T). \quad (6)$$

O calor específico $c_{p'}$ é,

$$c_{p'} = \frac{C_{p'}}{n} = \frac{abTp'^2}{nV(b+aT)^3} + \dot{a}_0(T). \quad (7)$$

Usando a identidade,

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

temos,

$$C_E - C_{p'} = \frac{b^2p'^2}{V(b+aT)^3}.$$

A capacidade térmica C_E é então,

$$C_E = C_{p'} + \frac{b^2p'^2}{V(b+aT)^3} = \frac{bp'^2}{V(b+aT)^2} + n\dot{a}_0(T),$$

e o calor específico molar c_E é,

$$c_E = \frac{bp'^2}{nV(b+aT)^2} + \dot{a}_0(T),$$

A entropia

A primeira equação TdS é,

$$TdS = C_{p'}dT - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p'} dp',$$

logo,

$$TdS = C_{p'}dT - T \frac{bp'}{(b+aT)^2V} dp'.$$

Portanto,

$$dS = C_{p'} \frac{dT}{T} - \frac{bp'}{(b+aT)^2V} dp'.$$

Com T constante temos,

$$dS = -\frac{bp'}{(b+aT)^2V} dp'.$$

Integrando em p' ,

$$S(T, p') = -\frac{bp'^2}{2(b+aT)^2V} + na_1(T). \quad (8)$$

Calculando $C_{p'}$,

$$C_{p'} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p'} = \frac{abTp'^2}{(b+aT)^3V} + nT\dot{a}_1(T).$$

Comparando com a expressão anterior para $C_{p'}$ temos,

$$T\dot{a}_1(T) = \dot{a}_0(T). \quad (9)$$

Como,

$$\frac{d}{dT}(Ta_1) = a_1 + T\dot{a}_1(T),$$

temos,

$$\frac{d}{dT}(Ta_1) - a_1 = \dot{a}_0(T),$$

ou,

$$a_1 = \frac{d}{dT}(Ta_1) - \dot{a}_0(T).$$

Portanto,

$$\int a_1(T)dT = Ta_1 - a_0(T). \quad (10)$$

Uma aplicação da primeira equação TdS é o cálculo do calor trocado em um processo isotérmico,

$$\delta Q = TdS = -T \frac{bp'}{V(b+aT)^2} dp', \quad T \text{ constante.}$$

Assim,

$$Q = -\frac{bT}{(b+aT)^2V} \int_i^f p' dp' = -\frac{bT}{2V(b+aT)^2} (p_f'^2 - p_i'^2), \quad T \text{ constante.} \quad (11)$$

Outra aplicação da primeira equação TdS é o cálculo da variação da temperatura e do momento de dipolo em um processo adiabático,

$$C_{p'} dT = \frac{bTp'}{(b+aT)^2V} dp', \quad Q = 0. \quad (12)$$

Como $C_{p'}$ é uma função complicada de T e p' , é difícil integrar a expressão acima. Para variações pequenas, no entanto, podemos escrever,

$$C_{p'} \Delta T \cong \frac{bTp'}{(b+aT)^2V} \Delta p', \quad Q = 0. \quad (13)$$

A expressão para um processo adiabático no diagrama T, p' é,

$$-\frac{bp'^2}{2(b+aT)^2V} + na_1(T) = S_0 = \text{constante}, \quad Q = 0. \quad (14)$$

A segunda equação TdS é,

$$TdS = C_E dT + T \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_E dE,$$

logo,

$$TdS = C_E dT - \frac{bVE}{T} dE.$$

Em um processo isotérmico,

$$Q = -\frac{bV}{T} \int E dE = -\frac{bV}{2T} (E_f^2 - E_i^2), \quad T \text{ constante.} \quad (15)$$

Em um processo adiabático temos,

$$C_E dT = \frac{bVE}{T} dE, \quad Q = 0, \quad (16)$$

e podemos escrever, aproximadamente,

$$C_E \Delta T \cong \frac{bVE}{T} \Delta E, \quad Q = 0. \quad (17)$$

Escrevendo dS ,

$$dS = C_E \frac{dT}{T} - \frac{bVE}{T^2} dE.$$

Integrando a T constante,

$$S(T, E) = - \int \frac{bVE}{T^2} dE + na_2(T),$$

ou,

$$S(T, E) = - \frac{bVE^2}{2T^2} + na_2(T). \quad (18)$$

Calculando C_E ,

$$C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E = \frac{bVE^2}{T^2} + nT \dot{a}_2(T). \quad (19)$$

Comparando com a expressão anterior para C_E temos,

$$T \dot{a}_2(T) = \dot{a}_0(T). \quad (20)$$

A expressão para um processo adiabático no diagrama T, E é,

$$- \frac{bVE^2}{2T^2} + na_2(T) = S_0 = \text{constante}, \quad Q = 0. \quad (21)$$

A terceira equação TdS é,

$$TdS = C_{p'} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{p'} dE + C_E \left(\frac{\partial T}{\partial p'} \right)_E dp',$$

logo,

$$TdS = C_{p'} \frac{(b + aT)^2 V}{bp'} dE - C_E \frac{T^2}{bVE} dp'.$$

Em um processo a E constante,

$$Q = - \int C_E \frac{T^2}{bVE} dp', \quad E \text{ constante}, \quad (22)$$

e em um processo a p' constante,

$$Q = \int C_{p'} \frac{(b + aT)^2 V}{bp'} dE, \quad p' \text{ constante}. \quad (23)$$

Para um processo adiabático,

$$C_{p'} \frac{(b + aT)^2 V}{bp'} dE = C_E \frac{T^2}{bVE} dp', \quad Q = 0, \quad (24)$$

e temos, aproximadamente,

$$C_{p'} \frac{(b + aT)^2 V}{bp'} \Delta E \cong C_E \frac{T^2}{bVE} \Delta p', \quad Q = 0. \quad (25)$$

Vamos tentar obter $S(E, p')$. Precisamos escrever dS em função de E, p' . Temos,

$$dS = C_{p'} \frac{(b + aT)^2 V}{bTp'} dE - C_E \frac{T}{bVE} dp'.$$

Para eliminar T , vamos considerar o caso mais simples em que $a_0 = 0$. Assim,

$$\begin{aligned} dS &= \frac{abTp'^2}{V(b+aT)^3} \frac{(b+aT)^2 V}{bTp'} dE - \frac{bp'^2}{V(b+aT)^2} \frac{T}{bVE} dp' \\ &= \frac{ap'}{b+aT} dE - \frac{Tp'^2}{V^2 E (b+aT)^2} dp'. \end{aligned}$$

Substituindo T ,

$$\begin{aligned} dS &= \frac{ap'}{b+aT} dE - \frac{Tp'^2}{V^2 E (b+aT)^2} dp', \\ &= ap' \frac{p' - aVE}{bp'} dE - \frac{p'^2}{V^2 E} \frac{bVE}{p' - aVE} \frac{(p' - aVE)^2}{(bp')^2} dp', \\ &= a \frac{p' - aVE}{b} dE - \frac{p' - aVE}{bV} dp'. \end{aligned} \quad (26)$$

Integrando dS em E com p' constante,

$$S(E, p') = \frac{a}{b} \left(Ep' - aV \frac{E^2}{2} \right) + a_3(p').$$

Integrando agora dS em p' com E constante,

$$S(E, p') = \frac{a}{b} \left(Ep' - \frac{p'^2}{2aV} \right) + a_4(E).$$

Comparando as duas últimas expressões temos,

$$a_3(p') = -\frac{p'^2}{2bV}, \quad a_4(E) = -\frac{a^2VE^2}{2b}. \quad (27)$$

A expressão para $S(E, p')$ é portanto,

$$S(E, p') = \frac{aEp'}{b} - \frac{Va^2E^2}{2b} - \frac{p'^2}{2bV}. \quad (28)$$

Uma adiabática no diagrama $S(E, p')$ é assim,

$$\frac{aEp'}{b} - \frac{Va^2E^2}{2b} - \frac{p'^2}{2bV} = S_0 = \text{constante}, \quad Q = 0. \quad (29)$$

Um processo isotérmico no diagrama E, p' é dado pela reta $p' \sim E$.

O trabalho

Vamos calcular o trabalho em algumas situações particulares. Temos,

$$\vec{d}W = -Edp',$$

logo,

$$W = - \int Edp' = - \int \frac{Tp'}{(b+aT)V} dp'.$$

Em um processo isotérmico,

$$W = -\frac{T}{(b+aT)V} \int p' dp' = -\frac{T}{2(b+aT)V} (p_f'^2 - p_i'^2), \quad T \text{ constante.}$$

Em um processo adiabático precisamos da curva $E(p')$, dada por,

$$V^2a^2E^2 - 2aVp'E + p'^2 - S_0^2 = 0, \quad Q = 0,$$

em que escolhemos S_0 convenientemente. Temos uma equação do segundo grau. O discriminante é,

$$\Delta = (2aVp')^2 - 4.V^2a^2.(p'^2 - S_0^2) = 4V^2a^2S_0^2,$$

logo,

$$E = \frac{2aVp' \pm 2VaS_0}{2V^2a^2} = \frac{p' \pm S_0}{Va}, \quad Q = 0.$$

Escolhendo o sinal +,

$$\begin{aligned} W &= - \int E dp', \\ &= - \int \frac{p' + S_0}{Va} dp', \\ &= - \frac{1}{2Va} (p_f'^2 - p_i'^2) - \frac{S_0}{Va} (p_f' - p_i'), \quad Q = 0. \end{aligned} \quad (30)$$

O ciclo de Carnot

A figura 1 mostra um ciclo de Carnot para esse dielétrico, com $a = 10^{-3}$, $b = V = 1$ em unidades SI.

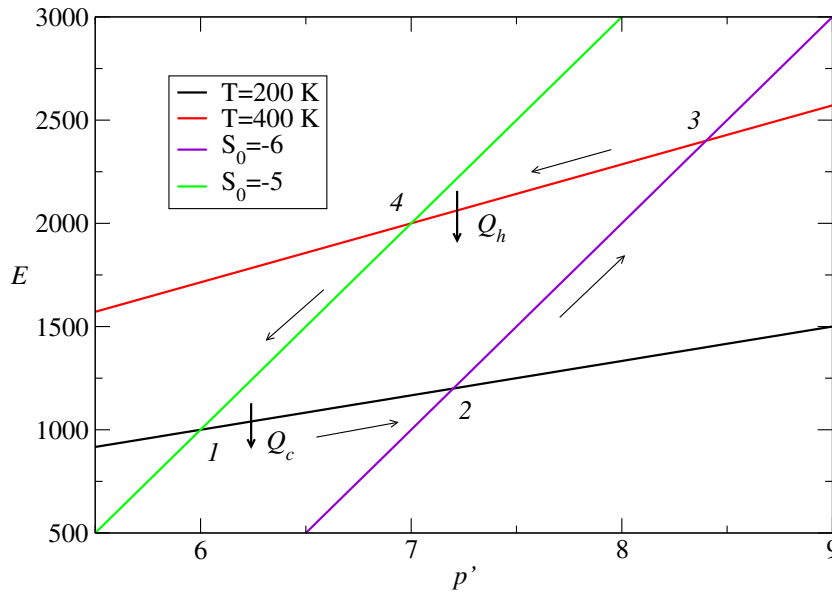


Fig. 1. Um ciclo de Carnot para um dielétrico. Os valores de S_0 nas adiábaticas e T nas isothermas são indicados. Usamos $a = 10^{-3}$, $b = V = 1$ em unidades SI.

Os vértices do ciclo são dados pela solução das equações,

$$E_S = E_T,$$

$$E_T = \frac{Tp'}{(b+aT)V}, \text{ isothermas,}$$

$$E_S = \frac{p' + S_0}{Va}, \text{ adiabáticas.}$$

A solução é,

$$p' = -\frac{(b+aT)S_0}{b}. \quad (31)$$

Usando a equação acima para p' e a equação de estado para E obtemos os quatro vértices do ciclo,

	p'	E
1	6	1000
2	7,2	1200
3	8,4	2400
4	7	2000

Calculando o trabalho e o calor trocado em cada etapa temos (em joules),

Etapa	Q	W	$\Delta U = Q - W$
1 \rightarrow 2	$Q_c = -1100$	-1320	220
2 \rightarrow 3	0	-2160	2160
3 \rightarrow 4	$Q_h = 2200$	3080	-880
4 \rightarrow 1	0	1500	-1500
ciclo	1100	1100	0

Notemos que o trabalho sobre as adiabáticas não é igual, pois U não depende só de T . O trabalho total no ciclo é $W = 1100$ J, como o calor total ($\Delta U = 0$ no ciclo). O rendimento do ciclo é

$$\eta = 1 - \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{1100}{2200} = 0,5 = 50\%, \quad (32)$$

como deve ser, pois o rendimento do ciclo de Carnot é $1 - T_c/T_h$, nesse caso igual a 0,5.

A entalpia

A entalpia é,

$$\begin{aligned} H &= U - Ep' , \\ H &= -\frac{Tp'^2(2b + aT)}{2(b + aT)^2V} + na_0(T) , \end{aligned} \quad (33)$$

A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$\begin{aligned} F &= U - TS , \\ F &= \frac{Tp'^2}{2V(b + aT)} + na_0(T) - nTa_1(T) . \end{aligned} \quad (34)$$

A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$\begin{aligned} G &= U - TS - Ep' = F - Ep' = H - TS , \\ G &= -\frac{Tp'^2}{2V(b + aT)} + na_0(T) - nTa_1(T) . \end{aligned} \quad (35)$$

4.2 *A equação de estado $p' = \chi(T)VE$*

Consideramos aqui uma equação mais geral para um dielétrico, dada por,

$$p' = \chi(T)VE , \quad (36)$$

em que $\chi(T)$ é uma função da temperatura. A equação anterior é um caso desse tipo, com $\chi(T) = a + b/T$. Adiante veremos outros exemplos. A polarização é o momento de dipolo elétrico por unidade de volume,

$$P = \frac{p'}{V} . \quad (37)$$

As dimensões da *susceptibilidade dielétrica* χ são

$$\chi \sim \frac{\text{carga}^2}{\text{energia} \times \text{comprimento}} = \frac{\text{carga}^2}{\text{força} \times \text{comprimento}^2}.$$

As unidades SI de χ são portanto $\text{C}^2/\text{J.m}$ ou $\text{C}^2/\text{N.m}^2$.

As derivadas de interesse são,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p'} &= -\frac{\dot{\chi}}{\chi^2} \frac{p'}{V}, \\ \left(\frac{\partial E}{\partial p'}\right)_T &= \frac{1}{V\chi}, \\ \left(\frac{\partial p'}{\partial T}\right)_E &= \dot{\chi} V E. \end{aligned}$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p'} \left(\frac{\partial T}{\partial p'}\right)_E \left(\frac{\partial p'}{\partial E}\right)_T = -1.$$

A energia interna

A primeira equação da energia é,

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

logo,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p'}\right)_T = \frac{p'}{\chi V} \left(1 + \frac{T\dot{\chi}}{\chi}\right).$$

Integrando em p' com T constante,

$$U(T, p') = \frac{p'^2}{2\chi V} \left(1 + \frac{T\dot{\chi}}{\chi}\right) + na_0(T). \quad (38)$$

Os calores específicos

Calculando $C_{p'}$,

$$C_{p'} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p'} = \frac{T p'^2}{2V \chi^3} (\chi \ddot{\chi} - 2\dot{\chi}^2) + n \dot{a}_0(T). \quad (39)$$

Calculamos C_E da relação,

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

ou,

$$C_E - C_{p'} = \frac{T \dot{\chi}^2 V E^2}{\chi}.$$

Temos,

$$C_E = \frac{T p'^2 \ddot{\chi}}{2V \chi^2} + n \dot{a}_0(T). \quad (40)$$

A entropia

A primeira equação TdS é,

$$TdS = C_{p'} dT - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p'} dp',$$

ou,

$$TdS = C_{p'} dT + \frac{T p' \dot{\chi}}{V \chi^2} dp'.$$

Em um processo adiabático temos,

$$C_{p'} \Delta T \cong - \frac{T p' \dot{\chi}}{V \chi^2} \Delta p', \quad S \text{ constante.} \quad (41)$$

O calor trocado em um processo isotérmico é,

$$Q = \int T dS = \frac{T\dot{\chi}}{V\chi^2} \int p' dp' = \frac{T\dot{\chi}}{2V\chi^2} (p'_f{}^2 - p'_i{}^2), \quad T \text{ constante.} \quad (42)$$

Integrando agora dS em p' com T constante,

$$S(T, p') = \frac{\dot{\chi} p'^2}{2V\chi^2} + na_1(T). \quad (43)$$

Com isso um processo adiabático é dado por,

$$\frac{\dot{\chi} p'^2}{2V\chi^2} + na_1(T) = S_0 = \text{constante.} \quad (44)$$

Calculando $C_{p'}$,

$$C_{p'} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p'} = \frac{T p'^2}{2V\chi^3} (\chi\ddot{\chi} - 2\dot{\chi}^2) + nT\dot{a}_1(T). \quad (45)$$

Comparando as expressões para $C_{p'}$,

$$\dot{a}_0 = T\dot{a}_1. \quad (46)$$

Substituindo p' em $S(T, p')$ obtemos $S(T, E)$,

$$S(T, E) = \frac{\dot{\chi} V E^2}{2} + na_1(T). \quad (47)$$

Em termos de T, E um processo adiabático é,

$$\frac{\dot{\chi} V E^2}{2} + na_1(T) = S_0 = \text{constante.} \quad (48)$$

Calculando dS em termos de T, E ,

$$dS = \left(\frac{\ddot{\chi} V E^2}{2} + n\dot{a}_1(T) \right) dT + \dot{\chi} V E dE. \quad (49)$$

Assim, em um processo adiabático,

$$\left(\frac{\ddot{\chi} V E^2}{2} + n\dot{a}_1(T) \right) \Delta T \cong -\dot{\chi} V E \Delta E, \quad S \text{ constante,} \quad (50)$$

ou,

$$\frac{C_E}{T} \Delta T \cong -\dot{\chi} V E \Delta E, \quad S \text{ constante.} \quad (51)$$

A segunda equação TdS é,

$$TdS = C_E dT + T \dot{\chi} V E dE, \quad (52)$$

logo em um processo adiabático,

$$C_E \Delta T \cong -T \dot{\chi} V E \Delta E, \quad S \text{ constante,} \quad (53)$$

como antes. O calor trocado com T constante é assim,

$$Q = \int TdS = \int T \dot{\chi} V E dE = \frac{1}{2} T \dot{\chi} V (E_f^2 - E_i^2), \quad T \text{ constante.} \quad (54)$$

A terceira equação TdS é,

$$TdS = -C_{p'} \frac{V \chi^2}{\dot{\chi} p'} dE + C_E \frac{1}{V E \dot{\chi}} dp'. \quad (55)$$

A variação de E e p' em um processo adiabático é assim,

$$C_{p'} \frac{V \chi^2}{p'} \Delta E \cong C_E \frac{1}{V E} \Delta p', \quad S \text{ constante.} \quad (56)$$

Para obtermos $E(p')$ em um processo adiabático precisamos da forma de $\chi(T)$.

Um processo isotérmico é dado pela reta $p' \sim E$.

O trabalho

Temos,

$$dW = -E dp',$$

logo,

$$W = - \int E dp' = - \int \frac{p'}{V \chi} dp'.$$

Em um processo isotérmico,

$$W = - \int \frac{p'}{V\chi} dp' = - \frac{1}{V\chi} \int p' dp' = - \frac{1}{2V\chi} (p'_f{}^2 - p'_i{}^2), \quad T \text{ constante.} \quad (57)$$

Em um processo adiabático no diagrama Ep' precisamos eliminar T , logo precisamos da forma de χ . Da mesma forma para estudarmos o ciclo de Carnot.

A entalpia

A entalpia é dada por,

$$H = U - Ep',$$

logo,

$$H(T, p') = \frac{p'^2}{2\chi V} \left(-1 + \frac{T\dot{\chi}}{\chi} \right) + na_0(T). \quad (58)$$

Em função de T, E ,

$$H(T, E) = \frac{\chi V E^2}{2} \left(-1 + \frac{T\dot{\chi}}{\chi} \right) + na_0(T). \quad (59)$$

A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$F = U - TS,$$

logo,

$$F = \frac{p'^2}{2\chi V} + na_0(T) - nT a_1(T). \quad (60)$$

A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$G = U - TS - Ep' = F - Ep' = H - TS,$$

ou,

$$G = -\frac{p'^2}{2\chi V} + na_0(T) - nTa_1(T). \quad (61)$$

4.3 A equação $p' = \chi(T)VE$, com $\chi = C/T$

A susceptibilidade elétrica χ é,

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (62)$$

em que a constante C possui dimensões de,

$$C \sim \frac{\text{carga}^2 \cdot \text{temperatura}}{\text{comprimento}^2 \cdot \text{força}}. \quad (63)$$

As unidades SI de C são portanto $C^2K/N.m^2$.

A energia interna fica,

$$U(T) = na_0(T), \quad (64)$$

de onde temos,

$$C_{p'} = n\dot{a}_0(T). \quad (65)$$

A capacidade térmica C_E é obtida de,

$$C_E - C_{p'} = \frac{CVE^2}{T^2}.$$

Obtemos,

$$C_E = \frac{p'^2}{CV} + n\dot{a}_0(T). \quad (66)$$

O calor em um processo isotérmico é,

$$Q = -\frac{T}{2CV}(p'_f{}^2 - p'_i{}^2), \quad T \text{ constante}. \quad (67)$$

A entropia é,

$$S(T, p') = -\frac{p'^2}{2CV} + na_1(T). \quad (68)$$

Em função de T, E ,

$$S(T, E) = -\frac{CVE^2}{2T^2} + na_1(T). \quad (69)$$

Em um processo adiabático,

$$-\frac{p'^2}{2CV} + na_1(T) = S_0 = \text{constante}. \quad (70)$$

Em termos de T, E ,

$$-\frac{CVE^2}{2T^2} + na_1(T) = S_0 = \text{constante}. \quad (71)$$

A primeira equação TdS é,

$$TdS = C_{p'}dT - T\frac{p'}{CV}dp', \quad (72)$$

e em um processo adiabático,

$$C_{p'}\Delta T \cong T\frac{p'}{CV}\Delta p', \quad S \text{ constante}. \quad (73)$$

A segunda equação TdS é,

$$TdS = C_E dT - \frac{CV}{T}EdE, \quad (74)$$

logo em um processo adiabático,

$$C_E\Delta T \cong \frac{CV}{T}E\Delta E, \quad S \text{ constante}. \quad (75)$$

A terceira equação TdS é,

$$TdS = C_{p'}\frac{CV}{p'}dE - C_E\frac{CVE}{p'^2}dp'. \quad (76)$$

Assim um processo adiabático é dado por,

$$C_{p'}\frac{\Delta E}{E} \cong C_E\frac{\Delta p'}{p'}. \quad (77)$$

Um processo isotérmico é dado por $p' \sim E$.

O trabalho é dado por,

$$W = - \int \frac{T p'}{CV} dp'. \quad (78)$$

Em um processo isotérmico,

$$W = - \frac{T}{CV} \int p' dp' = - \frac{T}{2CV} (p'_f{}^2 - p'_i{}^2), \quad T \text{ constante.} \quad (79)$$

Como $U = U(T)$, $Q_T = W_T$.

Para obtermos a curva de um processo adiabático no diagrama Ep' precisamos de uma forma específica para a_0 e a_1 . Supondo $a_0(T) = b_0 T$ temos,

$$\begin{aligned} \dot{a}_0 &= T \dot{a}_1, \\ b_0 &= T \dot{a}_1, \\ \frac{b_0}{T} &= \dot{a}_1, \\ a_1 &= b_0 \ln T + b_1, \end{aligned}$$

com b_0, b_1 constantes. Nesse caso,

$$S(T, p') = - \frac{p'^2}{2CV} + n(b_0 \ln T + b_1). \quad (80)$$

Em termos de T, E ,

$$S(T, E) = - \frac{C V E^2}{2 T^2} + n(b_0 \ln T + b_1). \quad (81)$$

Eliminando T ,

$$S(E, p') = - \frac{p'^2}{2CV} + n[b_0 \ln(CVE/p') + b_1]. \quad (82)$$

Um processo adiabático no diagrama Ep' é então dado por,

$$- \frac{p'^2}{2CV} + n[b_0 \ln(CVE/p') + b_1] = S_0 = \text{constante.} \quad (83)$$

Isolando E ,

$$E = \frac{p'}{CV} \exp \left\{ \frac{1}{nb_0} \left[S_0 + \frac{p'^2}{2CV} - nb_1 \right] \right\}, \quad S \text{ constante.} \quad (84)$$

Podemos agora obter a expressão para o trabalho em um processo adiabático,

$$\begin{aligned}
 W &= - \int E dp' = - \frac{1}{CV} \exp\left(\frac{S_0 - nb_1}{nb_0}\right) \int p' \exp\left(\frac{p'^2}{2CVnb_0}\right) dp', \\
 W &= -nb_0 \exp\left(\frac{S_0 - nb_1}{nb_0}\right) \times \\
 &\times \left[\exp\left(\frac{p'_f{}^2}{2CVnb_0}\right) - \exp\left(\frac{p'_i{}^2}{2CVnb_0}\right) \right], \quad S \text{ constante.} \quad (85)
 \end{aligned}$$

Podemos agora construir o ciclo de Carnot. Escolhemos $C = 100$, $V = n = b_0 = b_1 = 1$ (unidades SI). A figura 2 mostra as isotermas $T = 200$ K e $T = 400$ K, e as adiabáticas $S_0 = 5$ e $S_0 = 6$.

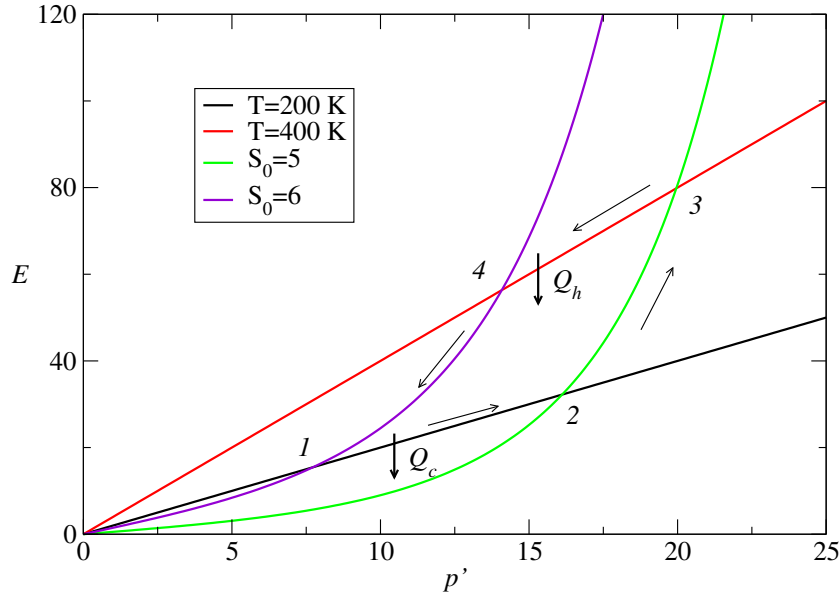


Fig. 2. Ciclo de Carnot para o sistema dielétrico com $\chi = C/T$.

Os vértices do ciclo na figura 3 são dados na tabela abaixo.

	p'	E
1	7,7242	15,448
2	16,114	32,228
3	19,957	79,828
4	14,082	56,328

Podemos obter esses valores do gráfico ou resolvendo a equação $E_T = E_S$ para

cada vértice, isto é, para cada valor de T e S_0 . A equação resultante para p' é,

$$p'^2 = 2CV(nb_0 \ln T + nb_1 - S_0). \quad (86)$$

O valor correspondente de E é obtido da equação de estado.

Usando as expressões anteriores para Q e W em processos isotérmicos e adiabáticos calculamos seus valores em cada etapa. A tabela abaixo mostra os resultados.

Etapa	Q	W	$\Delta U = Q - W$
1 \rightarrow 2	$Q_c = -200$	-200	0
2 \rightarrow 3	0	-200	200
3 \rightarrow 4	$Q_h = 400$	400	0
4 \rightarrow 1	0	200	-200
ciclo	200	200	0

Como $U = U(T)$, o trabalho adiabático entre duas isotermas é o mesmo, para quaisquer adiabáticas, pois ΔU é o mesmo,

$$\Delta U_{ad} = -W_{ad} = U(T_h) - U(T_c).$$

O rendimento é dado por,

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = \frac{W}{Q_h} = 0,5 = 50\%, \quad (87)$$

como deve ser, pois o rendimento de um ciclo de Carnot é,

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}, \quad (88)$$

nesse caso igual a 0,5.

Vamos calcular as funções que restam. A entalpia é,

$$H(T, p') = -\frac{Tp'^2}{CV} + na_0(T). \quad (89)$$

Em função de T, E ,

$$H(T, E) = -\frac{C}{T}VE^2 + na_0(T). \quad (90)$$

A energia livre de Helmholtz é,

$$F = \frac{Tp'^2}{2CV} + na_0(T) - nTa_1(T). \quad (91)$$

A energia livre de Gibbs é,

$$G = -\frac{Tp'^2}{2CV} + na_0(T) - nTa_1(T). \quad (92)$$

4.4 A equação $p' = \chi(T)VE$, com $\chi = C/(T - T_0)$, $T > T_0$; $\chi = C/a_0(T_0 - T)$, $T < T_0$

5 Sólido paramagnético

A situação aqui é análoga ao caso anterior, temos um sistema com três variáveis. As coordenadas termodinâmicas são T, m, H , em que m é a magnetização extensiva, ou momento de dipolo magnético total, e H é o campo magnético. Também podemos usar T, m, H , com M a magnetização intensiva, ou momento de dipolo magnético por unidade de volume, dada por

$$M = \frac{m}{V}.$$

Embora m, M e H sejam vetores no caso geral, consideramos como antes o caso mais simples de uma única direção, assim precisamos apenas dos módulos desses vetores. O volume também é considerado fixo.

5.1 A equação $m = \chi(T)VH$

5.2 A equação de Curie, $m = \chi(T)VH$, com $\chi = C/T$

5.3 A equação de Curie com C_m constante

5.4 A equação de Curie com $C_m = A/T^2$

5.5 A equação $m = \chi(T)VH$, com $\chi = AT$, $T < T_c$

6 Sólidos

6.1 A equação $pv + f(V) = \Gamma(u - u_0)$

References

- [1] Zemansky, *Heat and Thermodynamics...*
- [2] H. Callen, ...
- [3] F. Reif, ...
- [4] M. M. Abbott, H. G. van Ness, *Thermodynamics with Chemical Applications*, 2nd. ed., Schaum's Outlines, McGraw-Hill, 1989.
- [5] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [6] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).