

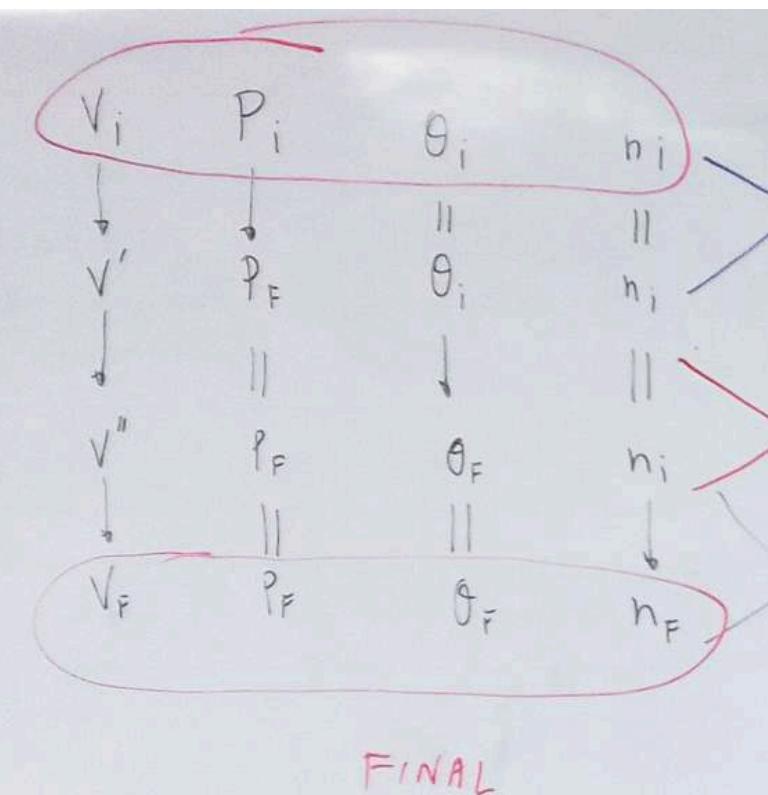
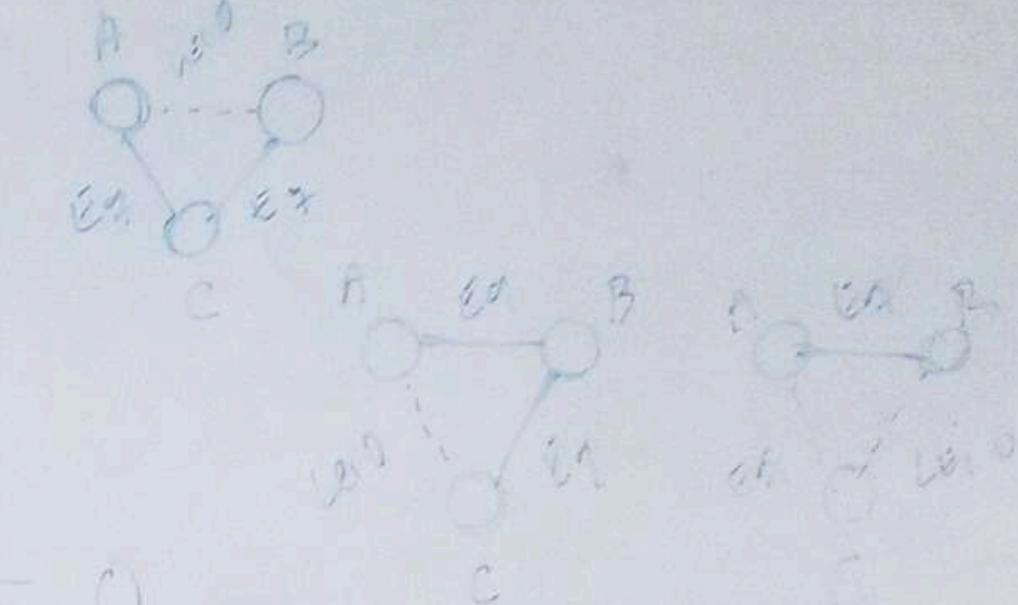
$$F_1(P_A, V_A, P_B, V_B) = \frac{V_C}{f_2 - f_3}$$

$$f_2(P_B, V_B, V_C) = \phi(P_B, V_B)\alpha(V_C) + \beta(V_C)$$

$$f_3(P_A, V_A, V_C) = \phi(P_A, V_A)\alpha(V_C) + \beta(V_C)$$

$$f_2 - f_3 = [\phi(P_B, V_B) - \phi(P_A, V_A)]\alpha(V_C) + \beta(V_C) - \beta(V_C) = 0$$

$$\phi(P_B, V_B) = \phi(P_A, V_A)$$



BOYLE-MARIOTTE

$$P_i V_i = V' P_F \Rightarrow V' = \frac{P_i V_i}{P_F}$$

CHARLES / GL

$$\frac{V'}{\theta_i + 273} = \frac{V''}{\theta_F + 273} \rightarrow \frac{P_i V_i}{P_F (\theta_i + 273)} = \frac{V'}{\theta_F + 273} \rightarrow \frac{P_i V_i}{P_F (\theta_i + 273)} = \frac{V_F n_i}{n_F (\theta_F + 273)}$$

AVOCADRO

$$\frac{V''}{n_i} = \frac{V_F}{n_F} \rightarrow V'' = \frac{V_F n_i}{n_F}$$

$$\frac{P_i V_i}{n_i (\theta_i + 273)} = \frac{P_F V_F}{n_F (\theta_F + 273)} = \text{CONSTANTE}$$

MISTURA DE GASES IDEAIS

- CONSIDERE UMA MISTURA GASOSA COM PRESSÃO P . COM RELAÇÃO A UM DOS COMPONENTES, i , É POSSÍVEL DEFINIR SUA FRACÇÃO EM QUANTIDADE (MOLAR) x_i EM RELAÇÃO À QUANTIDADE TOTAL (SOMANDO A QUANTIDADE DE CADA COMPONENTE), x_i :

$$x_i \stackrel{\text{DEF}}{=} \frac{n_i}{\sum_k n_k} = \frac{n_i}{n}$$

FRACÇÃO MOLAR (ADIMENSIONAL)

QUANTIDADE DE i (mol)

QUANTIDADE TOTAL (mol)

$$\sum_k x_k = \sum_k \frac{n_k}{n} = \frac{n}{n} = 1$$

$$n \stackrel{\text{DEF}}{=} \sum_k n_k$$

- ANALOGAMENTE, A PRESSÃO PARCIAL DO COMPONENTE i PODE SER DEFINIDA COMO:

$$P_i \stackrel{\text{DEF}}{=} x_i P$$

PRESSÃO PARCIAL
 (adim. bar, atm, torr, N/m², J/m³)

- A PRESSÃO TOTAL É, NATURALMENTE, A SOMA DAS PRESSÕES PARCIAIS (SEJAM OS GASES IDEAIS OU NÃO):

$$P_i = x_i P \Rightarrow \sum_k P_k = \sum_k x_k P = P \sum_k x_k = P$$

- UM COMPONENTE PURO POSSUI PRESSÃO PARCIAL P_i , E SE OBEDECE A LEI DOS GASES IDEAIS:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

PRESSÃO PARCIAL
 GAS PURO

(GÁS IDEAL PURO)

Melhorar discussão

UMA MISTURA, SE O COMPONENTE i TAMBÉM OBEDIENCE A LEI DOS GASES IDEAIS, ENTÃO:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

(GÁS IDEAL EM MISTURA)

- LEMBRE QUE $P = \sum_k P_k$, E SE TODOS OS COMPONENTES FOREM GASES IDEAIS:

$$P = \sum_k P_k = \sum_k \frac{n_k RT}{V} = RT \sum_k \frac{n_k}{k} = nRT$$

LOGO, A MISTURA SE COMPORTA COMO GÁS IDEAL, NO GERAL. ADICIONALMENTE, COMO $P_i = P_i^* = n_i RT/V$, GASES IDEAIS EM UMA MISTURA APRESENTAM A MESMA PRESSÃO QUE A MESMA QUANTIDADE DE GÁS TERIA CASO PUROS, NO MESMO T E V

DEF

$$P = \sum_k P_k = \sum_k P_k^* \Rightarrow P_k = P_k^* \quad \text{LEI DE DALTON (1801)}$$

PARA GASES

REALIS TIPICAMENTE:

$$P = \sum_k P_k \neq \sum_k P_k^*$$

$$\theta(100^\circ\text{C}) = F(212^\circ\text{F})$$

$$\theta(0^\circ\text{C}) = C(32^\circ\text{F})$$

$$\theta(\text{°C}) \rightarrow \theta(\text{°F})$$

$$x = \frac{\theta(\text{°C}) - B}{A}$$

$$= \frac{\theta(\text{°F}) - B'}{A'}$$

$$\frac{100 - B}{A} = \frac{212 - B'}{A'}$$

$$\theta(\text{°F}) = \left[\frac{9}{5} \frac{\theta(\text{°C}) + 32}{100} \right] \cdot F$$

$$\frac{0 - B}{A} = \frac{32 - B'}{A'}$$

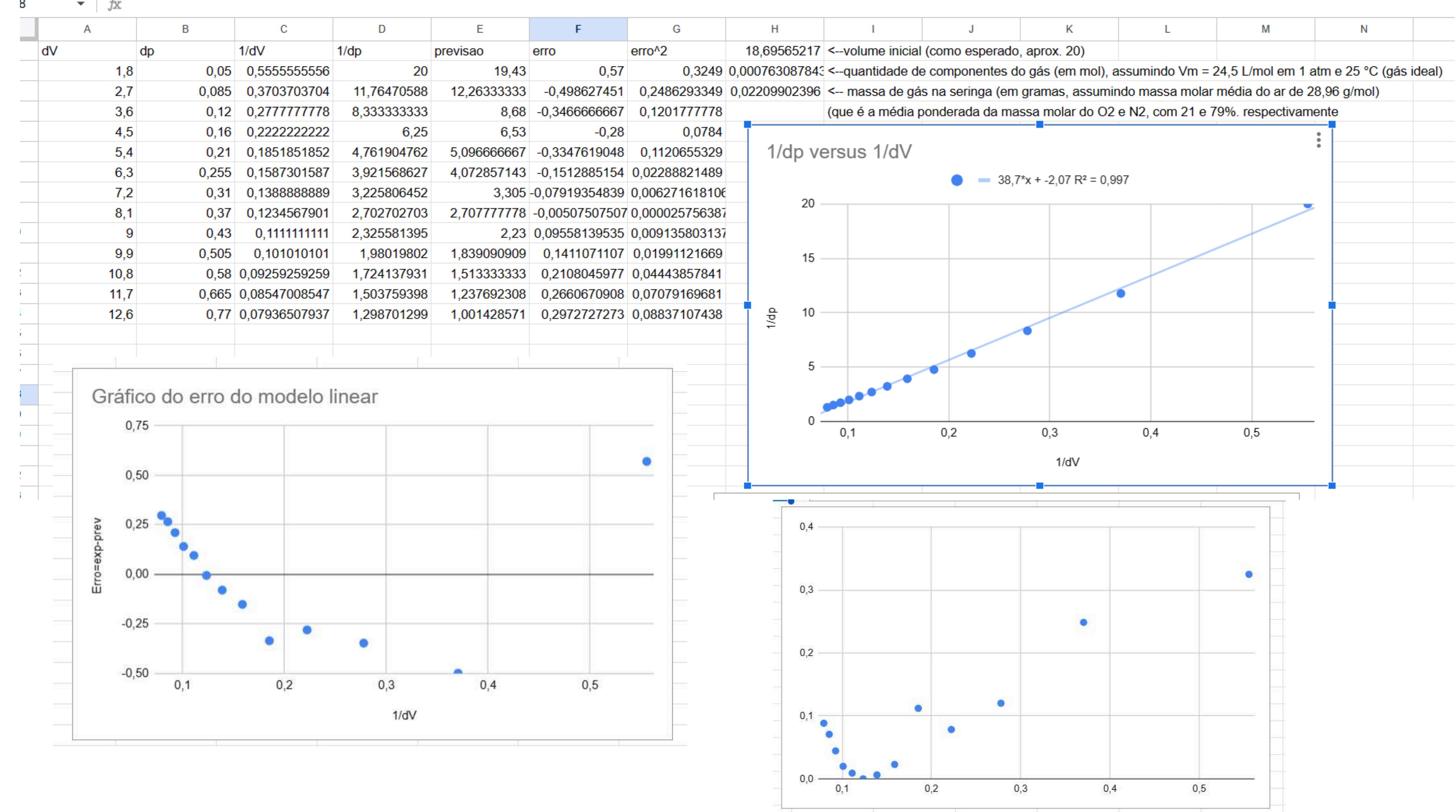
$$\frac{B - 0}{A} = \frac{B' - 32}{A'}$$

$$\frac{100 - 212}{A} = \frac{B - B'}{A'} = \frac{0 - 32}{A'}$$

Melhorar discussão



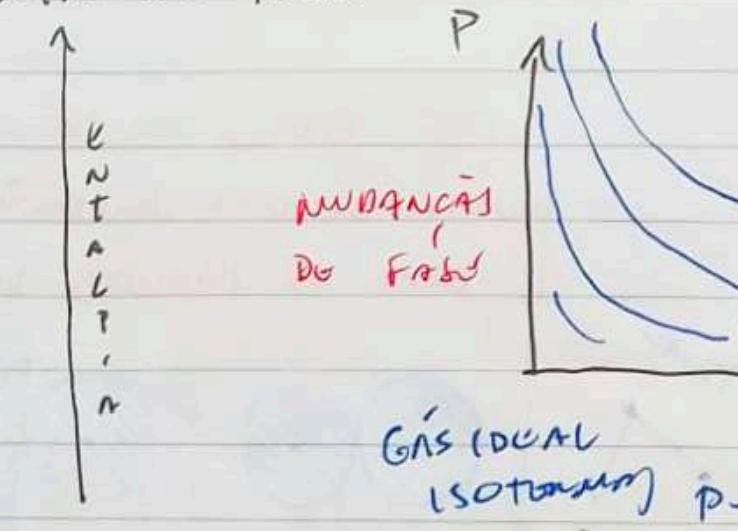
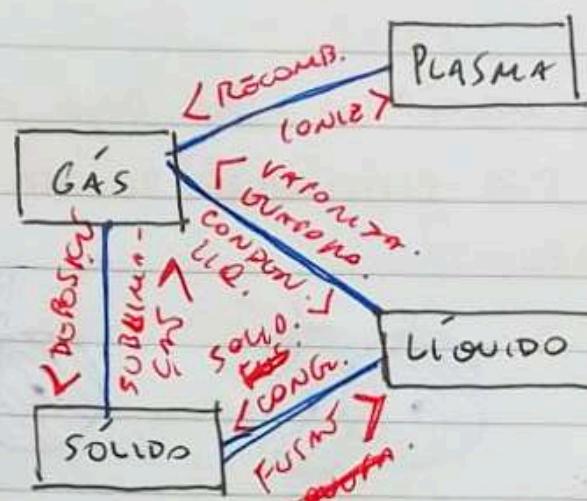
Falta colocar
procedimento experimental



EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

CONSTRUINDO A EQUAÇÃO

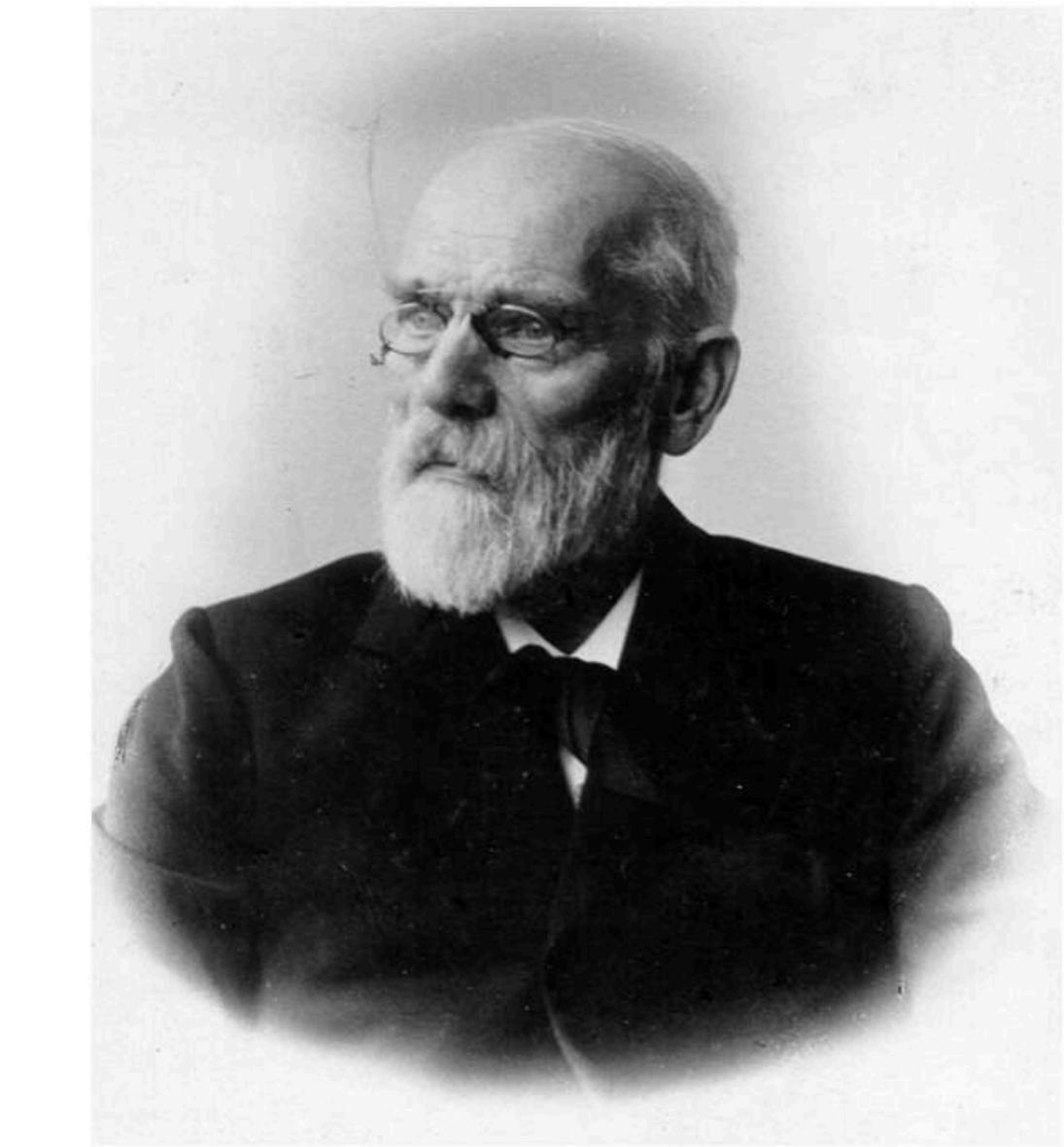
- A EQUAÇÃO DOS GÁSES IDEais NÃO REPRESENTA ADEQUADAMENTE OS GÁSSES EM TODAS AS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO
- PARTICULARMENTE, ELA IGNORA OUTROS ESTADOS DE AGREGAÇÃO DA MATÉRIA (FASES) E TRANSIÇÕES ENTRE ESSES ESTADOS, MUITO NO CASO MÁIS SIMPLES DAS SUBSTÂNCIAS PURAS



- EM 1873, EM SUA TESSE DE DOUTORADO, JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS PROPOSSUMA FORMA DE CORRIGIR A EQUAÇÃO DOS GÁSES IDEais PARA ALÉM DO RÉGIMES DE ALTA T E BAIXA P, DERIVANDO SUA FAMOSA EQUAÇÃO DO ESTADO. ISSO PERMITIU:

* ENTENDER COMO A NÃO IDEALIDADE SE REFLETE EM V E EM P (PAPÉL DAS INTERAÇÕES ENTRE ÁTOMOS E MOLECULAS, E DA PRÓPRIA ESTRUTURA MOLECULAR, NESSAS VARIÁVEIS).

* PREVER, PELA PRIMEIRA VEZ, AS TRANSIÇÕES DE FASE LÍQUIDO-VAPOR (PROPRIEDADES DAS EQUAÇÕES DO ESTADO CÚBICAS) E, COM A CONSTRUÇÃO DE MAXWELL, AS TEMPERATURAS DE COEXISTÊNCIA ENTRE ISSAS FASES



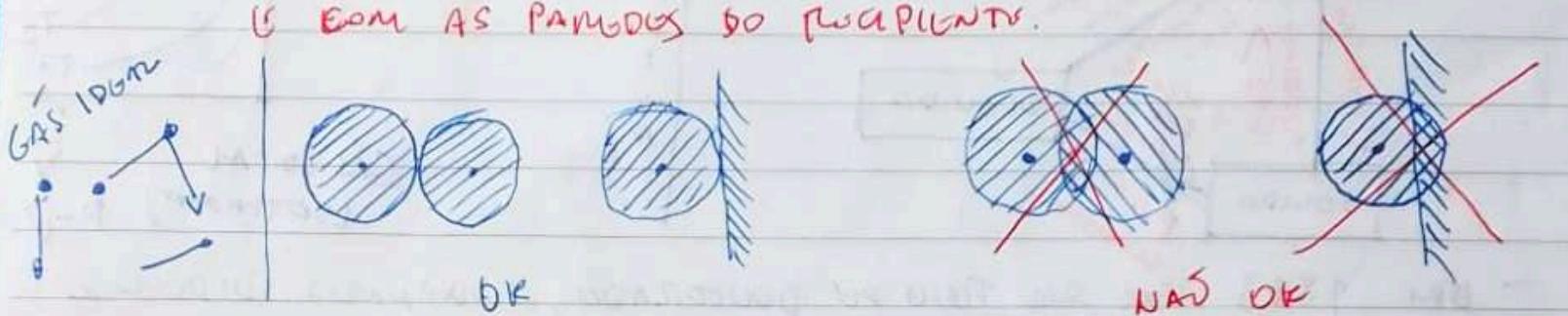
Johannes van der Waals (1837-1923).

- * IDENTIFICOU A PRESENÇA DO PONTO CRÍTICO, COM P_c , T_c E \bar{V}_c CARACTERÍSTICO PARA CADA GÁS. PARA UMA DADA PRESSÃO, O AUMENTO DE T PARA ALÉM DO T_c NAS OCASIONA TRANSIÇÃO LÍQUIDO-VAPOR: ELES SÃO UM ÚNICO FLUIDO.
- * PROPOSSUMA DAS ESTADOS CORRESPONDENTES, UNIFICANDO AS RELAÇÕES ENTRE FLUIDOS E SEUS PONTOS CRÍTICOS. (ESSA OCORreu DEPOIS, EM 1880)

→ CORREÇÃO NO VOLUME: (NAS SÁS PARTÍCULAS PONTUAIS)
DEVIDO À DIMENSÃO INFINITA DAS PARTÍCULAS, O VOLUME NO SEU PODER SER MOVER É MENOR QUE O VOLUME TOTAL DO RECIPIENTE. ASSIM, O VOLUME V_{ID} DEVE SER MENOR QUE O VOLUME DO RECIPIENTE, \bar{V} , POR UM FATOR b' , CHAMADO DE VOLUME EXCLUIDO

$$V_{ID} = \bar{V} - b' \Rightarrow \frac{V_{ID}}{\bar{V}} = \frac{\bar{V} - b'}{\bar{V}} \Rightarrow \bar{V}_{ID} = \bar{V} - b$$

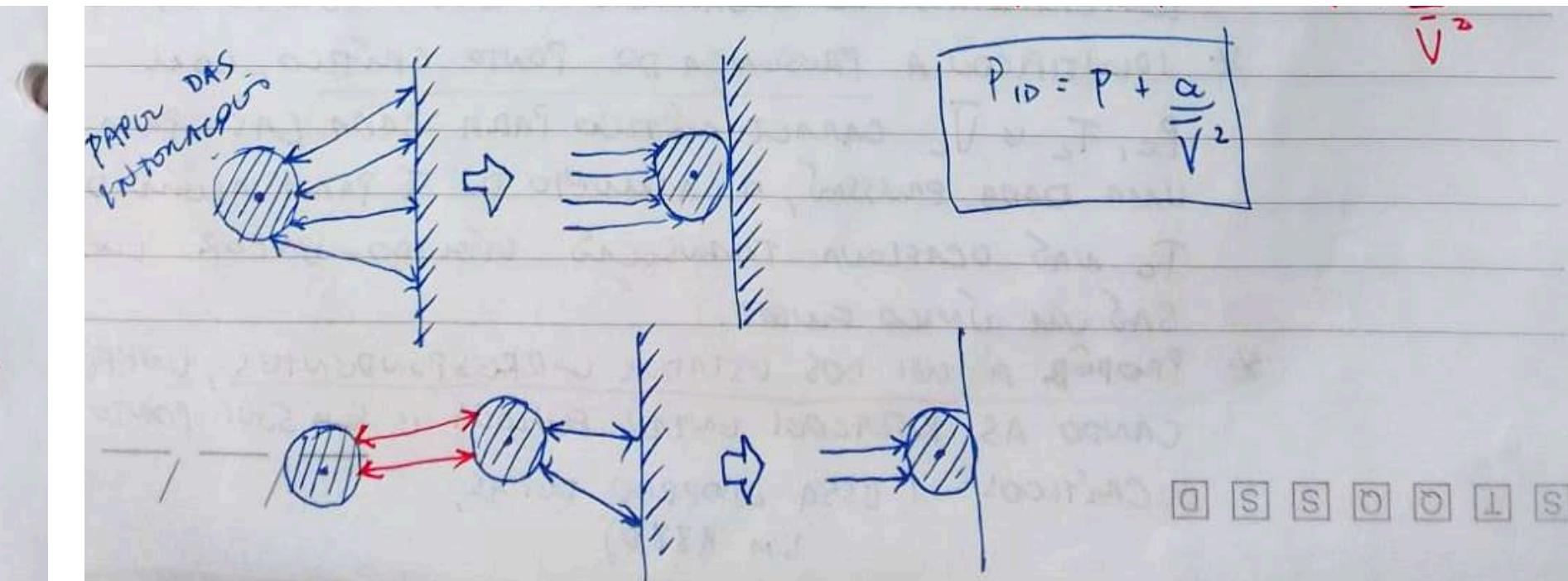
TAL FATOR, EM TERMOS MACROSCÓPICOS, SE DÁ A MENSAGEM ENTRE FORÇAS ATRAÍDOAS DAS PARTÍCULAS DO GÁS CONTRA SI E COM AS PARTEZES DO RECIPIENTE.



→ CORREÇÃO NA PRESSÃO

DEVIDO ÀS ATRAÇÕES ENTRE AS PARTÍCULAS (FORÇAS DE COESÃO, FORÇAS DE VAN DER WAALS) A PRESSÃO SOBRE O GÁS EXERÇIDA É MENOR QUE A DO GÁS IDEAL P .ESSA PRESSÃO INTERRNA, ENTÉ, É UM IMPORTANTE PARÂMETRO THERMODYNAMICO EM GÁSOS E LÍQUIDOS, E PROPORCIONA A NÚMERO DE COLISÕES ENTRE PARTÍCULAS POR UNIDADE DE VOLUME NUM INTERVALO DE TEMPO. PORTANTO, ELA E PROPORCIONA A c^2 OU, ANALOGAMENTE, A $1/\bar{V}^2$:

$$P = P_{ID} - P_{int} \Rightarrow P_{ID} = P + P_{int} = P + ac^2 = P + \frac{a}{\bar{V}^2}$$



- EQUAÇÃO FINAL:

$$P_{ID}\bar{V}_{ID} = \left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT$$

- ~ QUANTO MAIOR a , MAIS FORTE SÃO AS ATRAÇÕES ENTRE AS PARTÍCULAS
- ~ QUANTO MENOR b , MAIS VOLUME CADA UMA DELES OCUPA
- ~ PARA a E b SUFFICIENTEMENTE PEQUENOS, PODE-SE APROXIMAR PELAS EQUAÇÕES DOS GÁSOS IDEIAIS

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \Rightarrow P + \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{RT}{\bar{V} - b} = \frac{RT}{\bar{V}} \cdot \frac{1}{1 - b/\bar{V}}$$

$$\text{como } \frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots \quad P = \frac{RT}{\bar{V}} \left[1 + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \dots \right] - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \left[1 + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \dots - \frac{a}{\bar{V}RT} \right] = \frac{RT}{\bar{V}} \left[1 + \frac{1}{\bar{V}} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + O(\bar{V}^{-2}) \right]$$

$$P \approx \frac{RT}{\bar{V}} \left[1 + \frac{1}{\bar{V}} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right] \text{ ou } P \approx CRT \left[1 + c \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right]$$

PARA GÁSOS IDEIAIS $c \rightarrow 0$

- OUTRAS FORMAS DA LEI DE VAN DER WAALS
 - PARA DADOS DE T E V , PODE-SE OBTÉM p , QUE SÃO TAMBÉM

FACILMENTE OBTÉM p :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \Rightarrow p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b} \Rightarrow p = \frac{RT - ab}{V-b}$$

(EX. NCOURRUE)

- PARA DADOS DE T E p , DANE-SE RESOLVEM A SUCINTA EQUAÇÃO CÚBICA:

$$p\bar{V} - bp + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - RT = 0 \Rightarrow p\bar{V}^3 - bp\bar{V}^2 + a\bar{V} - ab - RT\bar{V}^2 = 0$$

$\parallel \times \frac{1}{V^2}$

$$\bar{V}^3 - b\bar{V}^2 + \frac{a\bar{V}}{p} - \frac{ab}{p} - \frac{RT\bar{V}^2}{p} = 0 \Rightarrow \boxed{\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{p}\bar{V} - \frac{ab}{p} = 0}$$

RESOLVEM ANTECEDENTES OU NUMERICAMENTE

D S S D O I S

- UMA MÉTODA CONVENIENTE DE ESTUDAR A NÃO-IDEALIDADE DE UM GÁS É ATRAVÉS DA DEFINIÇÃO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE (\neq COMPRESSIBILIDADE), z

$$z = \frac{p\bar{V}}{RT}$$

PA

PARA UM GÁS IDEAL $z = 1$ EM QUALQUER VALE DE \bar{V} E T .
PARA UM GÁS NÃO IDEAL QUE SUGERE A LEI DE VAN DER WAALS:

$$z = \frac{p\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{RT} \left(\frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right) \Rightarrow z = \cancel{\bar{V}} \left[z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}-b} - \frac{a}{RT\bar{V}} \right]$$

• PROPRIEDADES

— GRÁFICOS DE p COM FUNÇÕES DO VOLUME \bar{V} MOCAM EM TEMPERATURAS

* PONTO CRÍTICO

TEMPERATURA CRÍTICA: ALTA DE CONTA PRESSÃO UN

U POSSÍVEL CONVERSÃO LÍQUIDO OU GÁS OU VÍGUE-VÍGUE.

SÓ NUMEROSOS p E T DE UM GÁS NAS VARIAS DS

BOLEHÚMOS DIFERENTES FASES NO DIAGRAMA DE FASES, A

SUPERAÇÃO ENTRE ELAS SE DESFAZ PADA $p > p_c$ E $T > T_c$.

p_c , T_c , \bar{V}_c SÃO OBTÉM-SE ENTAS UM FLUIDO SU-

PERCRÍTICO. O PONTO CRÍTICO PODER SER IDENTIFICADO NA

LEI DE ESTADO DE VAN DER WAALS: SE ELABORANDO UM GRÁFICO $p - \bar{V}$ COM T CONSTANTE (ISOTERMA $p - V$).

p É UMA FUNÇÃO CÚBICA DE \bar{V} COM 3 RAIZES REAIS

CASO $T < T_c$. EM $T = T_c$ ELAS SE UNEM NUMA ÚNICA

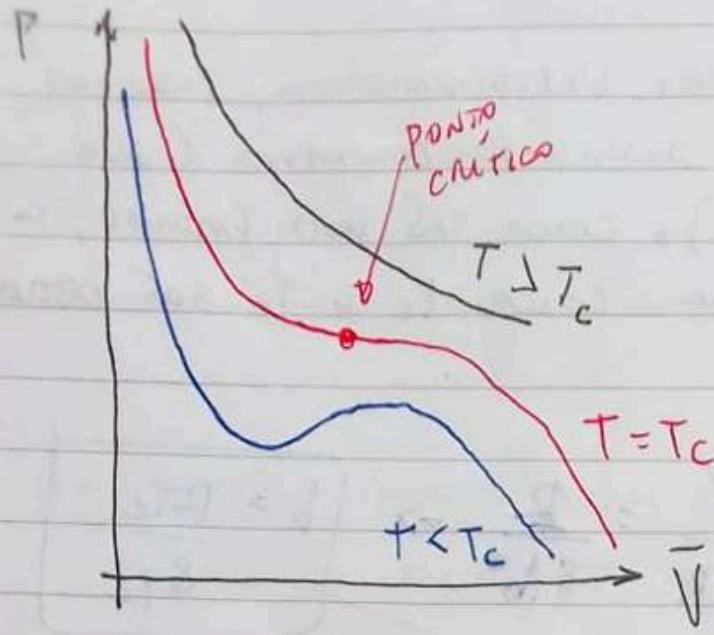
RAIZ, UM PONTO DE INFLEXÃO ÚNICO, DE NOPO QUE

$p = p_c$ E $\bar{V} = \bar{V}_c$, LOGO $T = T_c$ É OBTIDA

DIFERENTES. PARA $T > T_c$ NÃO HÁ MAIS NEMMS, E O

COMPORTAMENTO DO FLUIDO SUGERE ISOTERMAS SIMILA-

RAS A DE UM GÁS IDEAL.



É possível usar o fato de que na temperatura crítica há um ponto de inflexão na $V\bar{V}$, de modo que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

E assim obtém uma forma de relacionar os parâmetros a e b

uma maneira mais simples é reconhecer que no ponto crítico, a equação ganha:

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P}\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0$$

que originalmente possui 3 raízes \bar{V}_1, \bar{V}_2 e \bar{V}_3 mas que:

$$(\bar{V} - \bar{V}_1)(\bar{V} - \bar{V}_2)(\bar{V} - \bar{V}_3) = 0$$

PASSA a possuir apenas uma, $\bar{V} = \bar{V}_c$:

$$(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = (\bar{V} - \bar{V}_c)(\bar{V}^2 - 2\bar{V}\bar{V}_c + \bar{V}_c^2) = \bar{V}^3 - 2\bar{V}\bar{V}_c^2 + \bar{V}\bar{V}_c^2 - \bar{V}_c\bar{V}^2 + 2\bar{V}\bar{V}_c^2 - \bar{V}_c^3$$

$$\bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0$$

IDENTIFICANDO OS TERMOS COM A LEI DE VAN DER WAALS:

$$3\bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{P_c}$$

$$3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{P_c}$$

$$\bar{V}_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$

$$T_c = \frac{(3\bar{V}_c - b)P_c}{R}$$

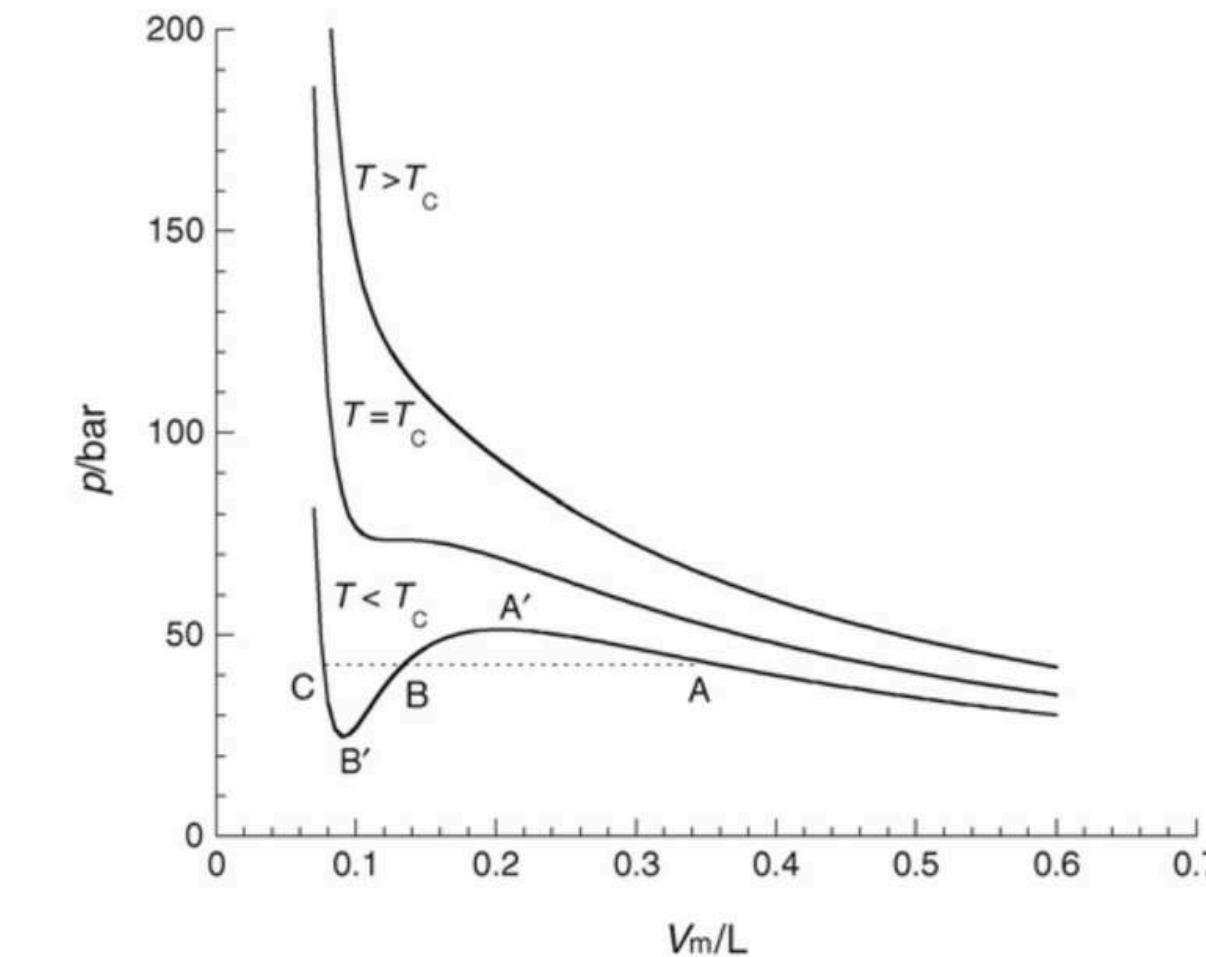
$$= \frac{(9b - b)a}{27bR}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$(3b)^3 = \frac{ab}{P_c}$$

spiral



- como p_c , T_c e V_c SÃO DADOS EXPERIMENTAIS, podemos obter a e b diretamente dessas proporções (que originam os dados tabulares). Como SÓ temos dois fatores, a e b , só precisamos de um par. Como p_c e T_c SÃO obtidos com maior exatidão, temos:

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \rightarrow p_c = \frac{0.01274b}{8\pi/27bR} = \frac{R}{8\pi b} \Rightarrow b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

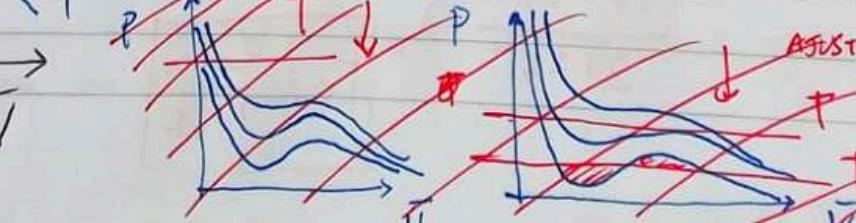
$$T_c = \frac{8a}{27bR} \rightarrow T_c = \frac{8a}{27R} \cdot \frac{8p_c}{RT_c} \Rightarrow a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c}$$

exatidão

Gas Name	formula	MW (g/mol)	T_c (K)	p_c (kPa)	V_c (cm^3/mol)	Z_c	a (eV \AA^3)	b (\AA^3)	d (\AA)	ϕ_{\min} (meV)
Noble gases										
Helium	He	4.0030	5.1953	227.46	57	0.300	0.05956	39.418	3.4033	0.8657
Neon	Ne	20.183	44.490	2678.6	42	0.304	0.37090	28.665	3.0604	7.414
Argon	Ar	39.948	150.69	4863	75	0.291	2.344	53.48	3.768	25.11
Krypton	Kr	83.800	209.48	5525	91	0.289	3.987	65.43	4.030	34.91
Xenon	Xe	131.30	289.73	5842	118	0.286	7.212	85.59	4.407	48.28
Diatomeric gases										
Hydrogen	H ₂	2.0160	33.140	1296.4	65	0.306	0.42521	44.117	3.5335	5.5223
Hydrogen fluoride	HF	20.006	461.00	6480	69	0.117	16.46	122.8	4.970	76.82
Nitrogen	N ₂	28.014	126.19	3390	90	0.291	2.358	64.24	4.005	21.03
Carbon monoxide	CO	28.010	132.86	3494	93	0.294	2.536	65.62	4.034	22.14
Nitric Oxide	NO	30.010	180.00	6480	58	0.251	2.510	47.94	3.633	29.99
Oxygen	O ₂	32.000	154.58	5043	73	0.286	2.378	52.90	3.754	25.76
Hydrogen chloride	HCl	36.461	324.70	8310	81	0.249	6.368	67.43	4.070	54.11
Fluorine	F ₂	37.997	144.41	5172.4	66	0.284	2.024	48.184	3.6389	24.06
Chlorine	Cl ₂	70.910	417.00	7991	123	0.284	10.92	90.06	4.482	69.49
Polyatomic gases										
Ammonia	NH ₃	17.031	405.56	11357	69.9	0.235	7.2692	61.629	3.9500	67.581
Water	H ₂ O	18.015	647.10	22060	56	0.230	9.5273	50.624	3.6993	107.83
Carbon dioxide	CO ₂	44.010	304.13	7375	94	0.274	6.295	71.17	4.144	50.68
Nitrous oxide	N ₂ O	44.013	309.52	7245	97	0.273	6.637	73.73	4.193	51.58
Carbon oxysulfide	COS	60.074	375.00	5880	137	0.258	12.00	110.1	4.792	62.49
Alkanes										
Methane	CH ₄	16.043	190.56	4600	99	0.287	3.962	71.49	4.150	31.75
Ethane	C ₂ H ₆	30.070	305.36	4880	146	0.281	9.591	108.0	4.762	50.88
Propane	C ₃ H ₈	44.097	369.9	4250	199	0.275	16.16	150.2	5.316	61.64
Butane	C ₄ H ₁₀	55.124	425.2	3790	257	0.276	23.94	193.6	5.785	70.85
Pentane	C ₅ H ₁₂	72.151	469.7	3370	310	0.268	32.86	240.5	6.219	78.27
Hexane	C ₆ H ₁₄	86.178	507.5	3030	366	0.263	42.67	289.1	6.612	84.57
Heptane	C ₇ H ₁₆	100.21	540.1	2740	428	0.261	53.44	340.2	6.981	90.00

MUDANÇA DE FASE: ABAIXO DA TEMPERATURA CRÍTICA
A CURVA DA LEYENDA DE VAN DER WAALS NAS
CORRESPONDENTES AO OBSERVADO. ISSO PERMITE QUE SE PROSSEGUAM
DU, Nossa nomenclatura, A ESTADOS DE LÍQUIDO OU GÁS
INSTÂNCIAS (LÍQUIDO SUPERFACIAL OU GÁS SUPERFACIAL), NAS UMA COEXISTÊNCIA ENTRE DUAS FASES.
O QUE SE OBSERVA É QUE A TEMPERATURA FICA
CONSTANTE, CONCILIANDO AS CURVAS DE FORMA QUE
AS LINHAS ACIMA DA LINHA DURA SÃO LINHAS
(PROCEDIMENTO CONSIDERADO COMO CONSTRUÍDO DE
MAXIMIN) E, ATRAVÉS DESSE PROCEDIMENTO É POSSÍ-

VEL OPTIMAL, PARA UMA DADA TEMPERATURA,
A PRESSÃO ONDE LÍQUIDO
E GÁS COEXISTEM. EM OUTRAS
TEMPERATURAS, A TEMPERATURA DO VATO-
LUZACHÉM UNA OUTRA PRESSÃO



spiral

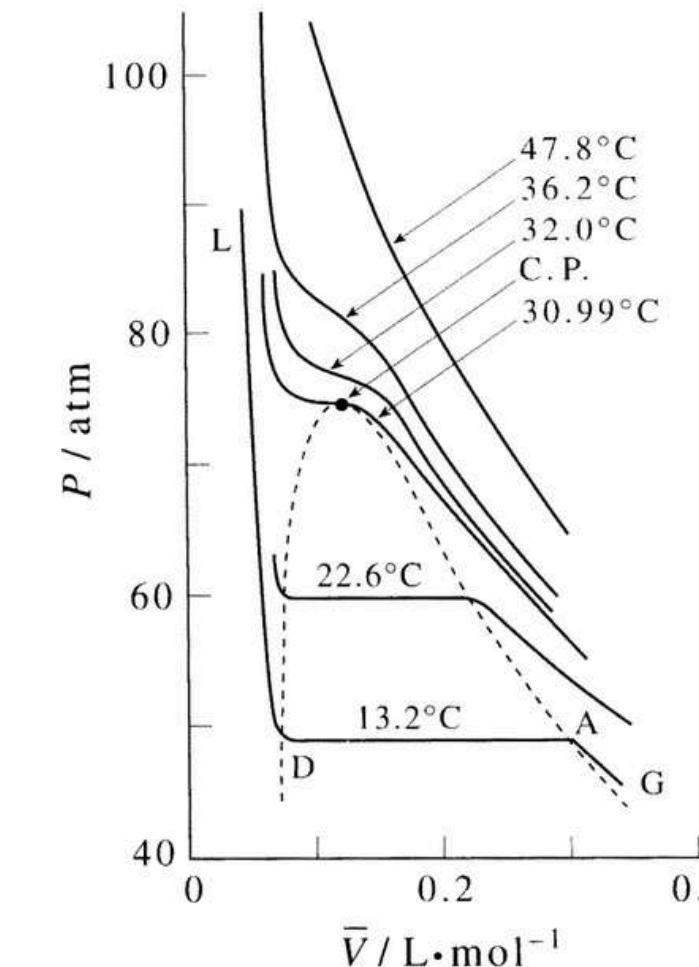
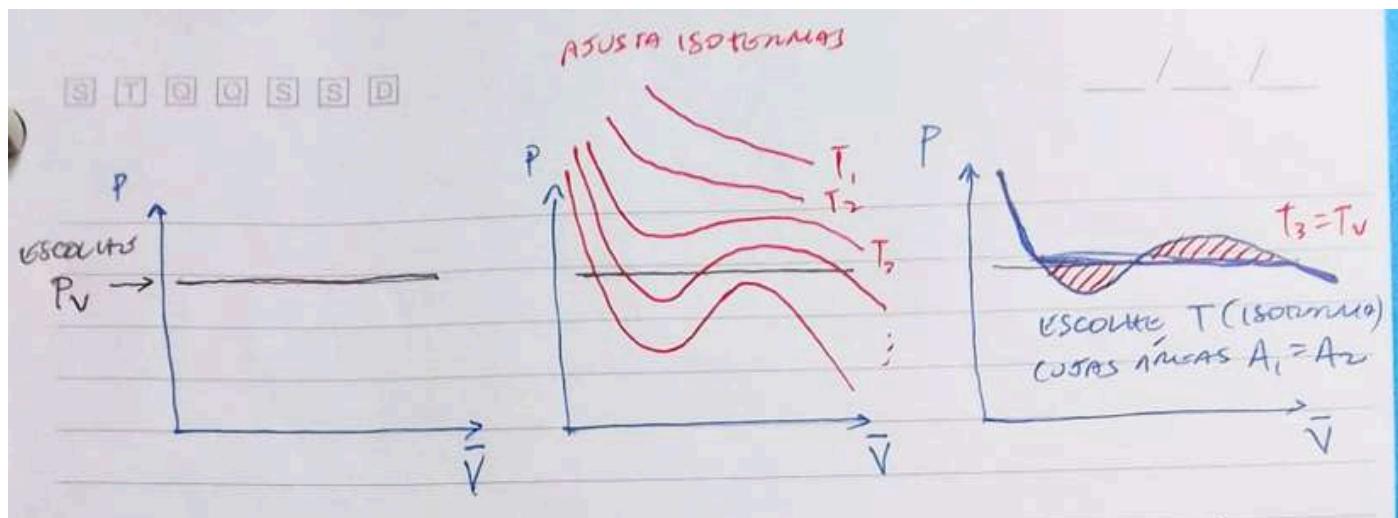
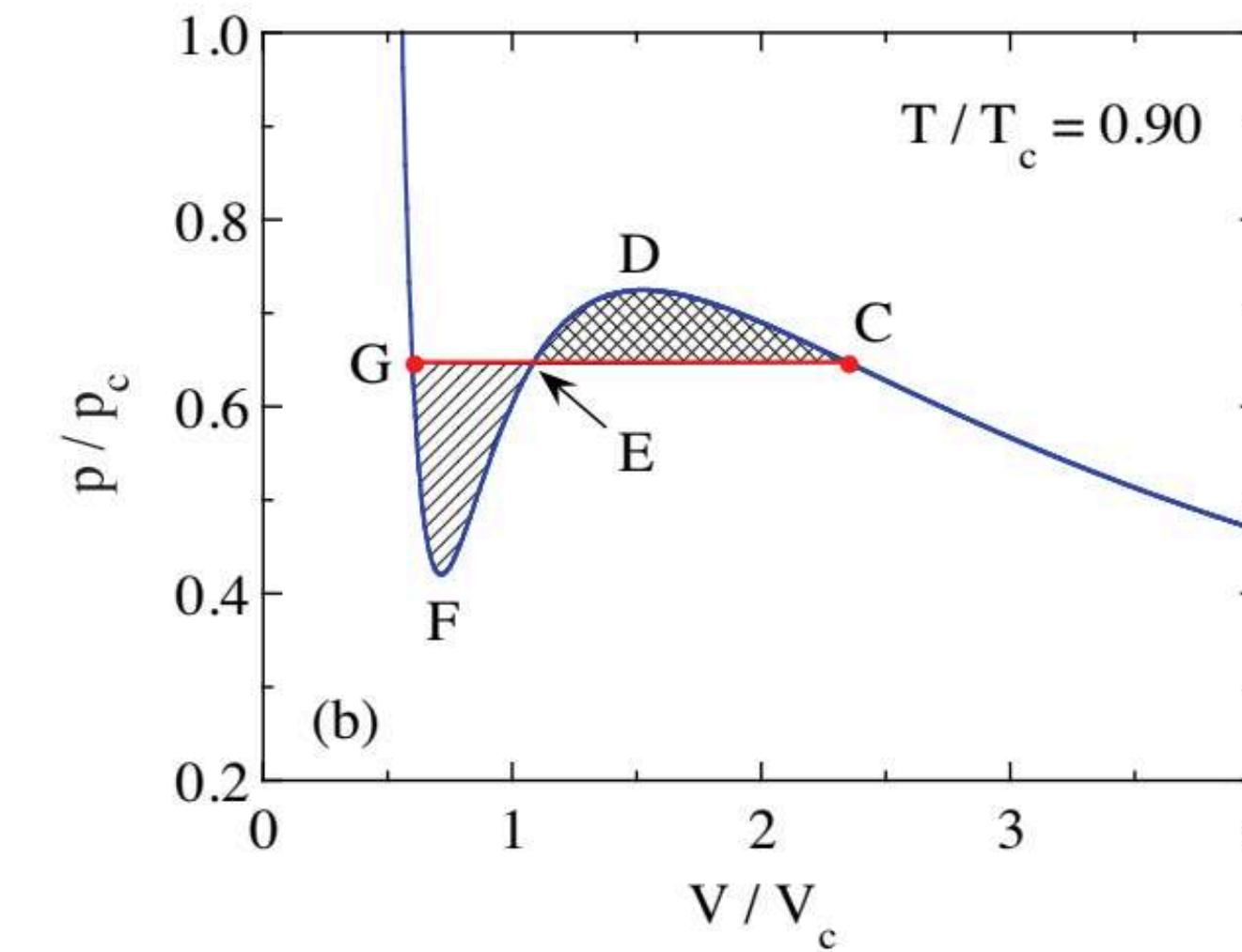
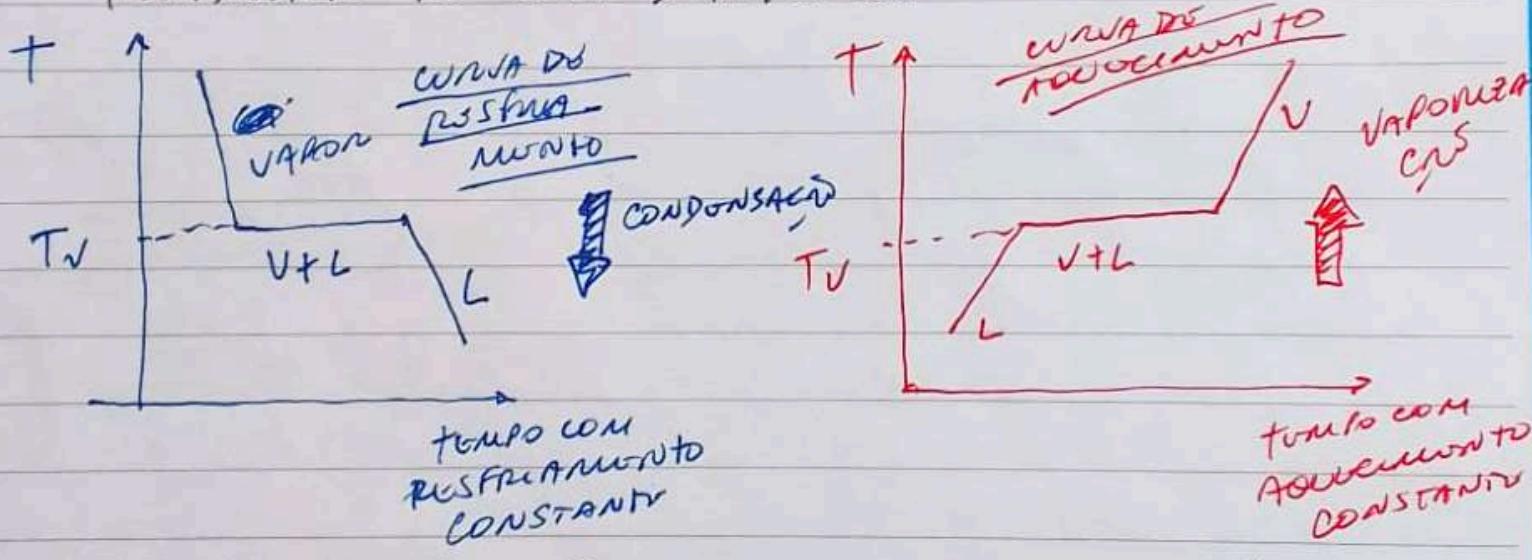


FIGURE 16.7

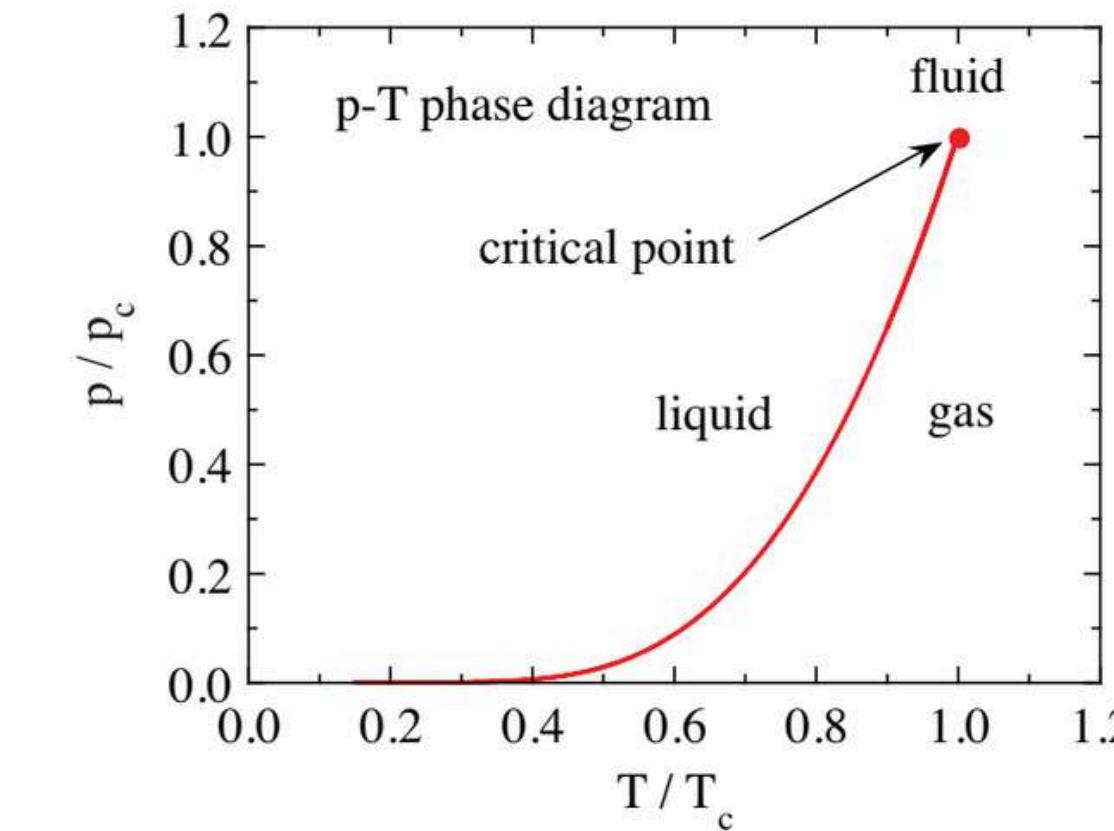
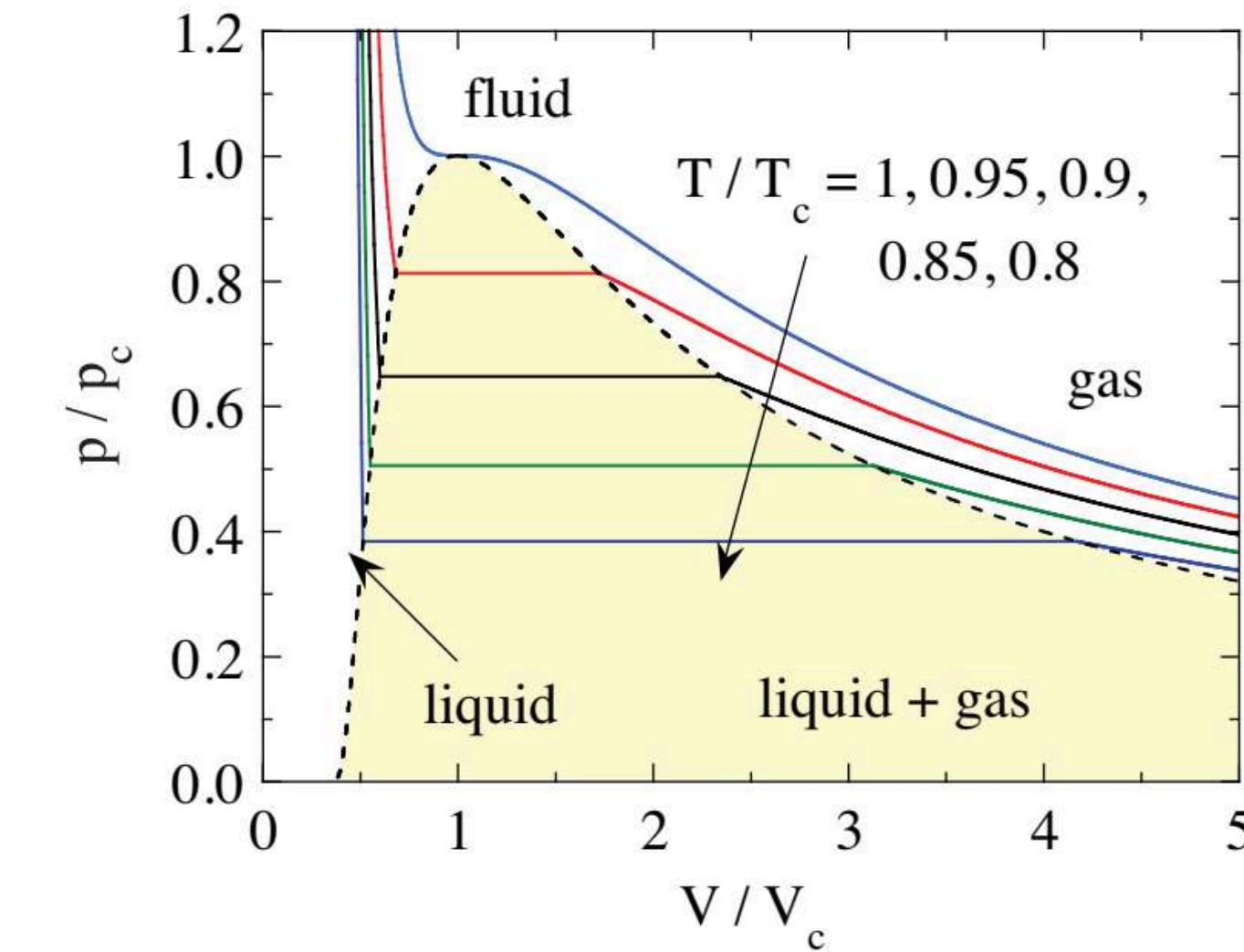
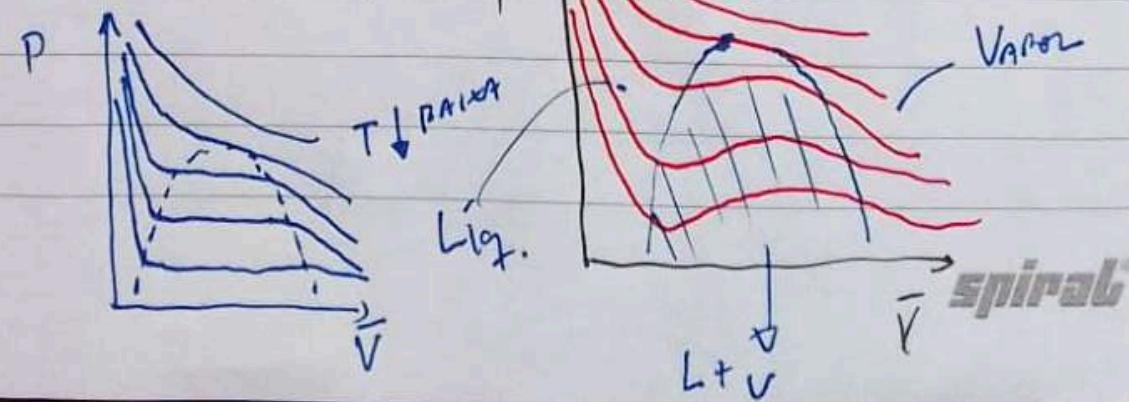
Experimental pressure-volume isotherms of carbon dioxide around its critical temperature, 30.99°C . Points G, A, D, and L are discussed in the text.



- ISSA MIGRAÇÃO COM TEMPERATURA CONSTANTE ESTÁ ASSOCIADA A MIGRAÇÃO DE FASE POIS NÃO SÓ NESTA AMBIENTES COEXISTEM, MAS AO AQUECER UM LÍQUIDO ATÉ T_V E RESFRIAR UM GÁS VAPOR ATÉ T_U , A TEMPERATURA SÃO CONSTANTE, E TODO CALOR RETINHO NO FORNO DO FORNÔmetro USADO PARA A MIGRAÇÃO É COMPUTADO DE UMA FASE PARA OUTRA. ESSE FENÔMENO DE Foi DENOMINADO POR JOSEPH BLACK, E ESTÁ VINCULADO AO "CALOR LATENTE" E ÀS CURVAS DO AQUECIMENTO OU RESFRIAMENTO DE UMA SUBSTÂNCIA



- SE REPLICARMOS O PROCEDIMENTO ACIMA PARA VáRIAS temperaturas e pressões, obtémose a chamada curva de COEXISTÊNCIA, dentro da qual as duas fases estão em equilíbrio (embora em diferentes proportions) \Rightarrow MIGRAÇÃO DE FASE



Let's use Equation 16.5 to calculate the pressure (in bars) exerted by 1.00 mol of $\text{CH}_4(\text{g})$ that occupies a 250-mL container at 0°C. From Table 16.3, we find that

$a = 2.3026 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$ and $b = 0.043067 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ for methane. If we divide Equation 16.5 by $\overline{V} - b$ and solve for P , we obtain

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2} \\ &= \frac{(0.083145 \text{ dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(273.15 \text{ K})}{(0.250 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 0.043067 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} - \frac{2.3026 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}}{(0.250 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2} \\ &= 72.9 \text{ bar} \end{aligned}$$

By comparison, the ideal-gas equation predicts that $P = 90.8$ bar. The prediction of the van der Waals equation is in much better agreement with the experimental value of 78.6 bar than is the ideal-gas equation.

EXAMPLE 16–5

Use the critical-constant data in Table 16.5 to evaluate the van der Waals constants for ethane.

SOLUTION:

$$\begin{aligned} a &= \frac{27(0.083145 \text{ dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})^2 (305.34 \text{ K})^2}{64(48.714 \text{ bar})} \\ &= 5.5817 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2} = 5.5088 \text{ dm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} b &= \frac{(0.083145 \text{ dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})(305.34 \text{ K})}{8(48.714 \text{ bar})} \\ &= 0.065144 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Não foi abordado ainda:

tition function or the thermal de Broglie wavelength of molecules i ; parameter b_i the measure of the size and so of the short-range repulsive interactions; parameter a_i the measure of the long-range attractive interactions of molecules i (note that a_i and b_i are positive and temperature independent); k the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. It is well known that in the van der Waals model each molecule moves in the free volume $[V - (b_1N_1 + b_2N_2)]$, where the average attractive potential energy corresponds to $-(a_1N_1 + a_2N_2)^2/V$, and is practically independent of the others.

It has to be noted that, according to van der Waals [34], its equation of state can be applied to binary mixtures by considering that the parameters a and b vary in the following manner with composition:

$$a = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \quad (2)$$

$$b = b_{11}x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2 \quad (3)$$

where the x_i are the mole fractions of the components; a_{ii} and b_{ii} are just the parameters for the pure components; the a_{12} and b_{12} parameters characterize the interactions between unlike molecules. The canonical partition function of Eq. (1) corresponds to the prescription by van der Waals if $a_{ii} = a_i^2$, $b_{ii} = b_i$, $a_{12} = a_1a_2$ and $b_{12} = (b_1 + b_2)/2$. The latter conditions practically correspond to the commonly used Lorentz–Berthelot combining rules for passing from the parameters characterizing the interactions between like molecules to those characterizing the interactions between unlike molecules [31–33]. Therefore, Eq. (1) has to be considered of general validity.

* PRINCÍPIO/LUI DOS ESTADOS CORRESPONDENTES: COMO OS PARÂMETROS a & b PODEM SER OBTIDOS A PARTIR DOS P_c , T_c E \bar{V}_c , VAN DER WAALS IMAGINA QUE SEUVA POSSÍVEL ESCREVER SUA LEI DAS MATERIAS APENAS EM TERMOS DESSES PARÂMETROS CRÍTICOS:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad \cancel{a = 27(P_c)^2}$$

$$b = \bar{V}_c/3$$

$$\left(P + \frac{3\bar{V}_c P_c}{\bar{V}^2} \right) \left(\bar{V} - \bar{V}_c \right) = RT \quad \times \frac{1}{P_c \bar{V}_c} = \frac{1}{P_c \bar{V}_c}$$

$$\left(\frac{1+3}{4} \right) \left(1 - \frac{1}{3} \right) = \frac{RT_c}{P_c \bar{V}_c} \quad \left(P_c + \frac{3\bar{V}_c}{\bar{V}^2} \right) \left(\frac{\bar{V}_c}{\bar{V}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{RT_c}{P_c \bar{V}_c}$$

GM CONDIÇÕES CRÍTICAS

$$\frac{RT_c}{P_c \bar{V}_c} = \frac{8}{3} \Rightarrow P_c \bar{V}_c = \frac{3}{8} RT_c$$

$$\left(P_c + \frac{3\bar{V}_c}{\bar{V}^2} \right) \left(\frac{\bar{V}_c}{\bar{V}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{3}{8} RT_c$$

DEFININDO AS PRESSÕES, TEMPERATURAS E VOLUME MOLAR nos ESTADOS REDUZIDOS, P_R , T_R E \bar{V}_R :

$$P_R = \frac{P}{P_c} \quad \bar{V}_R = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$

quantificam redução dos efeitos de fluido com seu estado crítico

PODEMOS OBTIR A SLEGUENTE LEI DAS MATERIAS DO ESTADO:

$$\left(P_R + \frac{3}{\bar{V}_R^2} \right) \left(\bar{V}_R - \frac{1}{3} \right) = RT$$

PROCEDIMENTO PESQUISADO POR VAN DER WAALS
LEI DAS MATERIAS ADIMENSIONAL
UM JAVANEUS

- COMO ELA INDEPENDE DE a OU b , QUE SÃO PARÂMETROS RELACIONADOS A GASES ESPECÍFICOS, ELA É VÁLIDA PARA QUAISQUER FUNDOS, ESPECIALMENTE GASES. ELA IMPLICA QUE AS RELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS DO ESTADO E O ESTADO CRÍTICO (E SEUS PARÂMETROS) SE RELACIONAM DA MESMA FORMA PARA TODOS OS GASES. OS GASES POSSUEM ESTADOS CORRESPONDENTES ENTRE SI, EM CONSUM.

- A LUI PODE SER DEDUZIDA PARA OUTRAS LEI DAS MATERIAS DO ESTADO. EM PARTICULAR, VAN DER WAALS APLICOU A SUA E AJUSTOU DADOS DE P_c , \bar{V}_c E T_c PARA VÁRIOS GASES. ELE DESCOBRIU QUE A LEI GERALIZADA REPRESENTAVA ADEQUADAMENTE O COMPORTAMENTO DOS GASES NAS CONDIÇÕES INVESTIGADAS.

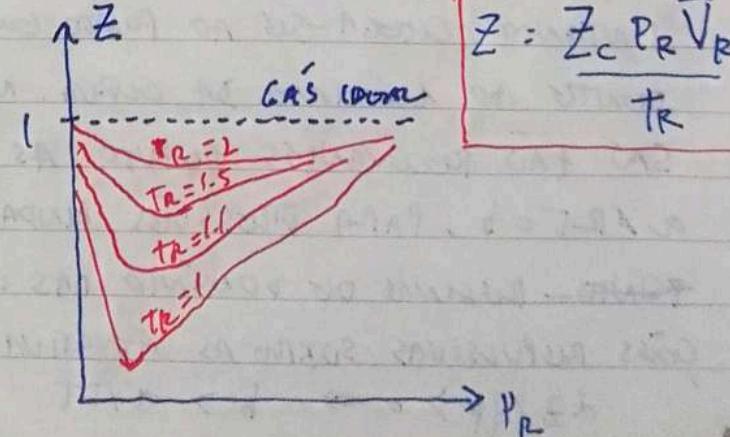
- ISSA COMPARAÇÃO TEÓRICA/EXPERIMENTO GERALMENTE É FAITA ATRAVÉS DE UM GRÁFICO DE Z EM FUNÇÕES DE P_R PARA DIFERENTES TEMPERATURAS (ISOTERMAS). DEFININDO Z_c COMO:

$$Z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{R T_c} \quad \frac{P_c \bar{V}_c}{R T_c} = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \text{ logo } \frac{P_c \bar{V}_c}{T_c} = R Z_c$$

onde é constante para o gás de van der waals, podemos obter:

$$Z = \frac{P \bar{V}}{R T} = \left(\frac{P}{P_c} \right) \cdot \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \right) \cdot \left(\frac{T_c}{T} \right) \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{P_c \bar{V}_c}{T_c} = \frac{P_R \bar{V}_R}{T_R} \cdot \frac{1}{R} \cdot R Z_c$$

- ISOTERMAS FAZEM CRÍADAS COM DADOS REDUZIDOS DE DIFERENTES GASES SÃO SATISFAATORIAMENTE EXPLICADAS PELA LEI DAS MATERIAS DO ESTADO GENERALIZADA



$$Z = Z_c \frac{P_R \bar{V}_R}{T_R}$$

ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DAS ISOTERMAS DEFLACIONES
PONTUAÇÃO:

A) QUANTO MAIS O ESTADO DO GÁS SE APROXIMA DO PONTO CRÍTICO, MAIS A COMPRESSIBILIDADE SE DISTÂNCIA DO COMPORTAMENTO IDEAL ($Z=1$). ISSO OCORRE COM T_c BAIXA E P_c BAIXOS.

B) NESSAS CONDIÇÕES A ISOTERMA INICIA MUITO COM UMA CURVA EM Z COM O AUMENTO DE P , O QUE É INVERSO A PARTIR DO CERTO PONTO. EM COMPORTAMENTO PODER SER EXPLICADO POR TÉRMINOS DE ATRAÇÕES E REPELÊNCIAS ENTRE PARCÍCULAS. PARA TANTO, USA-SE A LEI DA GASOS A SUGERIR (A SER DEDUZIDA QUANDO ESTUDAMOS A TEORIA VRIEL DOS GÁSOS):

$$Z = 1 + \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \rightarrow Z = 1 + \frac{P_c}{P} \frac{P_c}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

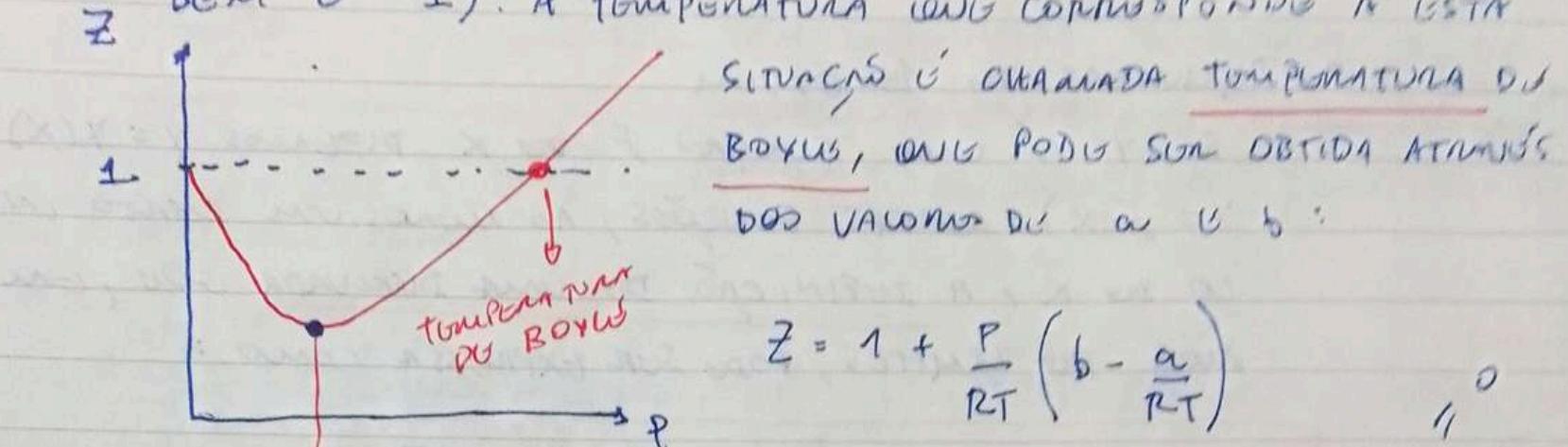
COMO O SENTIDO (SINAL) DA VARIAÇÃO DE Z COM O AUMENTO DE P DEPENDE DE dZ/dP , PODEMOS ESTUDAR O COMPORTAMENTO DE:

$$\frac{dZ}{dp} = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

QUANDO $dZ/dP < 0$, $a/RT > b$, HÁ UM DOMÍNIO DAS FORÇAS ATRATIVAS. ISSO OCORRE NA PRESSÃO BAIXA PORQUE Tais INTERAÇÕES SÃO DE LONGO ALCANCE, E O GÁS NÃO É RELATIVAMENTE POUCO DENSO, COM BAIXA PROBABILIDADE DE COLISÕES ENTRE AS PARCÍCULAS. AUMENTANDO P , NO ENTANTO, CHEGA-SU AD PONTO EM QUE $dZ/dP = 0$, CORRESPONDENTE AO MÍNIMO DA CURVA. NESTE PONTO FORÇAS ATRATIVAS SÃO TÃO RELEVANTES QUANTO AS REPELÊNCIAS, DE MODO QUE $a/RT = b$. PARA PRESSÕES AINDA MAIS ALTOAS CHEGA-SU AO PONTO REGIME DO DOMÍNIO DAS INTERAÇÕES REPULSIVAS SOBRE AS ATRAÇÕES:

$$dZ/dP > 0 \Rightarrow b > a/RT$$

C) OUTRO PONTO IMPORTANTE DO GRÁFICO É A EXISTÊNCIA DE UM PONTO ONDE $Z = 1$ MUSO A PRESSÃO SE ENCONTRAR DIFERENTE PARA QUE O GÁS SEJA CONSIDERADO IDEAL (ONDE Z TAMBÉM É 1). A TEMPERATURA QUE CORRESPONDE A ESTA



FORÇAS ATRATIVAS DOMINAM

$$\frac{a}{RT} > b$$

FORÇAS REPELVENTES DOMINAM

$$\frac{a}{RT} < b$$

$$\Leftrightarrow \frac{dZ}{dp} < 0 \rightarrow \text{ex. com termos dif.}$$

$$Z = 1 + \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

$$Z(T_b) = 1 = 1 + \frac{P}{RT_b} \left(b - \frac{a}{RT_b} \right)$$

$$T_b = \frac{a}{bR}$$

NOTA QUE TANTO O PONTO DE MÍNIMO QUANTO O PONTO CORRESPONDENTE A 'TEMPERATURA DE BOYLE' SÃO TALIS QUE $b = a/RT$. ISSO OCORRE PORQUE NO PRIMEIRO CASO FIXA-SU A TEMPERATURA (ISTO É, ESCALHA-SE UMA ISOTERMA) E OBTEM-SU A PRESSÃO EM QUE $b = a/RT$ NESTA TEMPERATURA. JÁ NO SEGUNDO, USCAUTA-SU UMA PRESSÃO E PODE-SE DIFERENTES ISOTERMAS ATÉ SE ENCONTRAR A QUE LEVA A $Z = 1$ NESTA PRESSÃO. ($a = a(T)$?)

- Embora inicialmente aplicado à teoria de van der Waals, o princípio se aplica a outras teorias. De fato, há uma classe de teorias de estado repudidas baseadas em modos e experimentos.

MÉTODOS MATEMÁTICOS EM TECNOLOGIA (PARTES 1)

* CÁLCULO UNIVARIADO

• DERIVADAS DE 1^ª ORDEM

SE y é UMA FUNÇÃO F DE x DIZEMOS $y = y(x)$ OU $y = f(x)$. COM AS FUNÇÕES, AO MUNDO UM CONTEÚDO DE x , A DEFINIÇÃO DE UMA DERIVADA DEU, CONSIDERANDO OS LIMITES, PODE SER EXPRESSA COMO:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right]$$

$\therefore \quad y'(x) = f'(x)$

AS DERIVADAS DE f EM RELAÇÃO A x PARA VÁRIAS FUNÇÕES SÃO LISTADAS ABAIXO; COM g SENDO OUTRA FUNÇÃO DE x E a SENDO UMA CONSTANTE (ISTO É, INDEPENDENTE DE x)

$$\frac{d(f^a)}{dx} = af^{a-1} \frac{df}{dx}$$

$$\frac{d(f \cdot g)}{dx} = f \frac{dg}{dx} + g \frac{df}{dx}$$

$$\frac{d(f/g)}{dx} = \left(\frac{1}{g^2} \right) \left(g \frac{df}{dx} - f \frac{dg}{dx} \right)$$

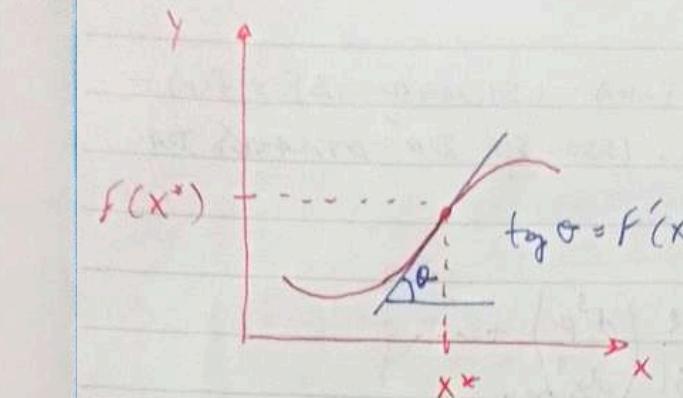
$$\frac{d[\ln(ax)]}{dx} = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d(e^{ax})}{dx} = ae^{ax}$$

$$\frac{d f(g)}{dx} = \frac{df}{dg} \cdot \frac{dg}{dx}$$

A INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA PRIMEIRA DERIVADA DE UMA FUNÇÃO DE UMA VARIÁVEL

A DERIVADA DE f EM RELAÇÃO A x EM UM PONTO ESPECÍFICO $x = x^*$ OU $f(x) = f(x^*)$, $f'(x^*)$, ESTÁ RELACIONADA COM A INCLINAÇÃO (COEFICIENTE ANGULAR) DA RETA QUE TANGENCIA A CURVA $f(x)$ NESTE PONTO



• DERIVADAS DE 2^ª ORDEM E ORDENS SUPERIORES

UMA DERIVADA DE ORDEM n DE UMA FUNÇÃO $f(x)$, SE EXISTIR, É OBTIDA PELA DERIVAÇÃO CONSECUTIVA

DE $f(x)$ n VEZES:

$$\frac{d^{(n)} f}{dx^{(n)}} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \left(\dots \left(\frac{d}{dx} \right) \right) \right) \right) = f^{(n)}(x) = f''''''(x)$$

A DERIVADA SEGUNDA, POR EXEMPLO:

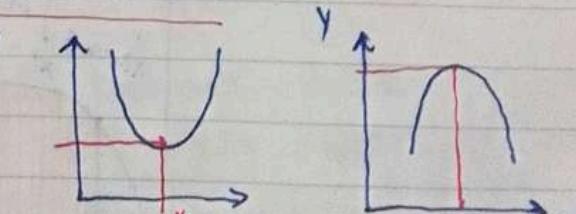
$$\frac{d^{(2)} f}{dx^{(2)}} = \frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{df}{dx} \right) = f^{(2)}(x) = f''(x)$$

• PONTOS CRÍTICOS

AS DERIVADAS DE UMA FUNÇÃO SÃO PARTICULARMENTE ÚTEIS NA IDENTIFICAÇÃO DE PONTOS CRÍTICOS: PONTOS DE MÍNIMO, MÁXIMO E DE INFLEXÃO. PONTOS CRÍTICOS SÃO IDENTIFICADOS PELOS NULOS DA PRIMEIRA DERIVADA DE f COM RELAÇÃO A x :

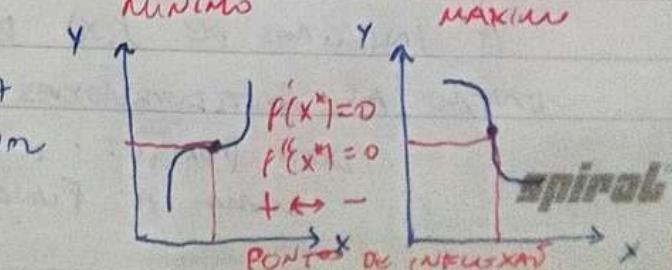
\Rightarrow SE $f'(x = x^*) = 0$, ENTÃO x^* É UM PONTO CRÍTICO

$$\left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x^*} = 0$$



PONTOS CRÍTICOS PODEM SER:

- MÍNIMOS, QUANDO $f''(x^*) < 0$
 - MÁXIMOS, QUANDO $f''(x^*) > 0$
 - PONTO DE INFLEXÃO, QUANDO $f''(x^*) = 0$ E CONCAVIDADE MUDAR
- DE $x < x^*$ PARA $x > x^*$ (SINUS DE $f(x)$)



DERIVADAS PODEM SER USADAS PARA ESTIMAR $\Delta f = f(x) - f(a)$ SE $\Delta x = x - a$ É CONSIDERADO. ISSO SE DÁ ATRAVÉS DA EXPANSÃO DE TAYLOR Dessa FUNÇÃS:

$$\Delta f = \frac{1}{1!} \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=a} \Delta x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2f}{dx^2} \right)_{x=a} \Delta x^2 + \dots$$

QUANDO $\Delta x \rightarrow dx$, TERMOS DE ORDEM MAIOR DO ONG 1 SÃO $\Delta x^2, \Delta x^3, \text{ etc.}$ PODEM SER NEGIGIACADOS, DE MODO QUE:

$$df = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=a} dx$$

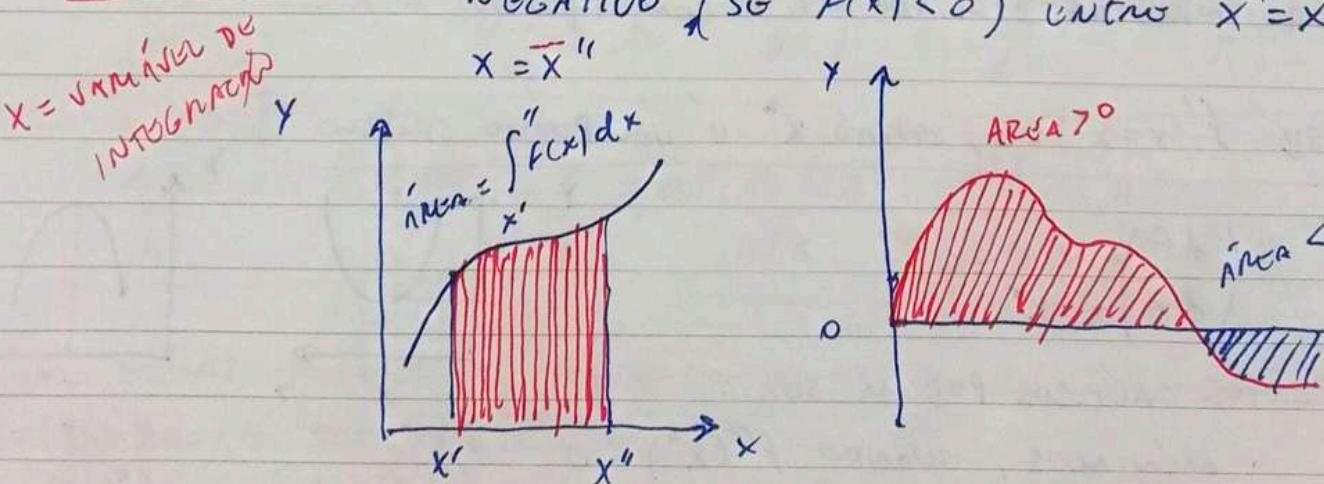
INTEGRACÃS

(INTegrante)

A INTEGRAL DEFINIDA DE UMA FUNÇÃ F(x) ENTRE OS VALORES DE INTEGRACÃS X' E X'' (OU SUA, PARA $x' \leq x \leq x''$) É EXPRESSA COMO:

$$\int_{x'}^{x''} f(x) dx$$

GEOMETRICAMENTE Isto REPRESENTA A ÁREA ABAIXO DA CURVA (COM SINAL POSITIVO, SE $f(x) > 0$) OU ACIMA DA CURVA (COM SINAL NEGATIVO, SE $f(x) < 0$) ENTRE $x'' = x'$ E $x = x''$



A INTEGRAL DE f(x) DE X' A X'' ESTÁ ASSOCIADA A DIFERENÇA ENTRE AS ANTIDERIVADAS (PRIMITIVAS) Dessa FUNÇÃ NESTES DOIS PONTOS. A PRIMITIVA DE f, F, É DEFINIDA COMO A FUNÇÃ CURVA DERIVADA RESULTANTE DE f:

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$$

O O TEOREMA FUNDAMENTAL DO CÁLCULO GARANTE QUE:

$$\int_{x'}^{x''} f(x) dx = F(x'') - F(x')$$

$$\int_x^{x''} \frac{dF}{dx} dx = F \Big|_{x=x'}^{x=x''} =$$

$$\int_x^{x''} f(x) dx = F(x) + C$$

SE NÃO DSEJAMOS ESPECIFICAR O INTERVALO, PODER-SE REFERIR

A INTEGRAL INDEFINIDA DE X, ONDE $x'' = x$ E $F(x') = C = \text{CONSTANTE}$ (INDEPENDENTE DE X) : ALGUMAS INTEGRALS DEFINIDAS RELEVANTES SÃO

$$\int_{x'}^{x''} dx = x'' - x'$$

$$\int_{x'}^{x''} \frac{dx}{x} = \ln \left| \frac{x''}{x'} \right|$$

$$\int_{x'}^{x''} x^a dx = \frac{1}{a+1} \left[(x'')^{a+1} - (x')^{a+1} \right] \quad a \neq -1$$

$$\int_{x'}^{x''} \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln \left| \frac{ax''+b}{ax'+b} \right|$$

CÁLCULO MULTIVARIADO

SE Z É UMA FUNÇÃO DE X E Y DIZEMOS $Z = z(x, y)$ OU $Z = f(x, y)$. POR VEZES, QUANDO NÃO SE DIZIDA, INDICAM QUAIS AS VARIÁVEIS SÃO DEPENDENTES OU INDEPENDENTES, ESCREVE-SE:

$$g(x, y, z) = z - f(x, y) = 0$$

• DERIVADAS DE 1^a ORDEM

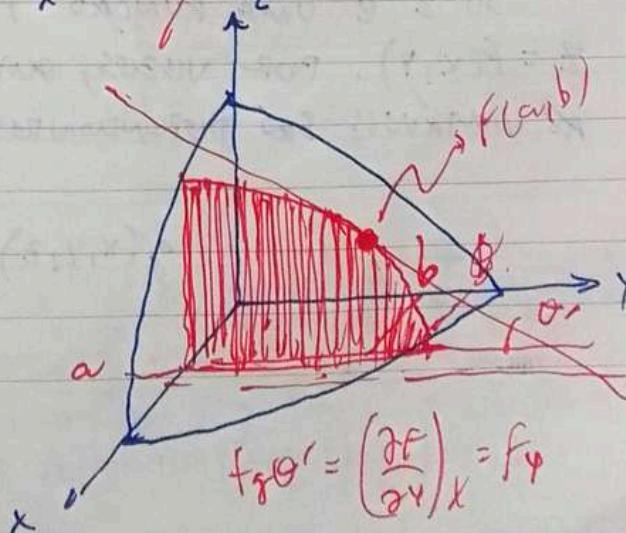
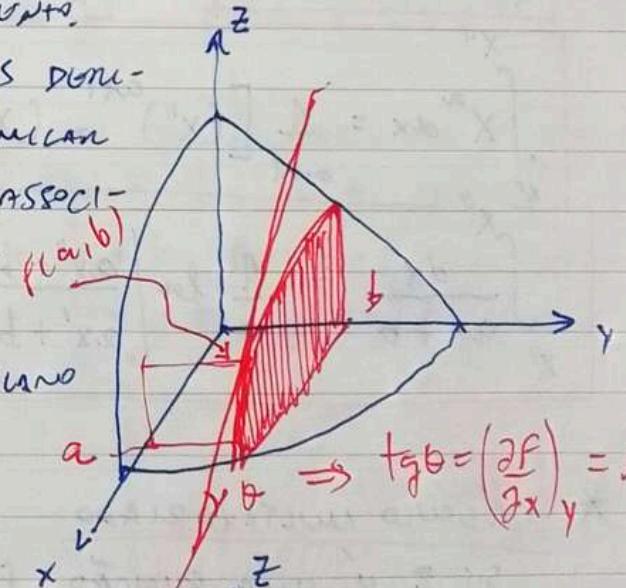
AS DERIVADAS PARCIAIS (ISTO É, DERIVADAS DO FUNÇÕES DE MUITAS DAS UMA VARIÁVEL) SÃO DEFINIDAS DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DA FUNÇÃO COM RELAÇÃO A UMA VARIÁVEL SE A OUTRA (OU AS OUTRAS) É MANTIDA CONSTANTE:

$$f_x = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \right]$$

$$f_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left[\frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \right]$$

TALIS DERIVADAS PODEM SER OBTIDAS DA MESMA FORMA USANDO A DERIVADA DE FUNÇÕES DE UMA VARIÁVEL, DESDE QUE SE TOME O CUIDADO DE NESTA ASSUMIR QUE TODAS AS OUTRAS VARIÁVEIS SÃO CONSTANTES DURANTE ESSE PROCEDIMENTO.

A INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DAS DERIVADAS PARCIAIS DE 1^a ORDEM É SEMELHANTE AO CASO UNIVARIADO. ELAS ESTÃO ASSOCIADAS AS INCLINAÇÕES DAS RETAS TANGENTES NO PONTO $(x, y) = (a, b)$, VAMOS CONSIDERAR A CURVA QUE CRUZA O PUNTO DO $y = b$ CONSTANTE E A OUTRA QUE CRUZA O PLANO DE x CONSTANTE.



• DERIVADAS DE ORDEM SUPERIOR

DERIVADAS PARCIAIS TAMBÉM PODEM SER APLICADAS RECURSIVAMENTE. EM UMA FUNÇÃO f DAS VARIÁVEIS x E y , PODEMOS DEFINIR, ALÉM DAS DERIVADAS DE PRIMEIRA ORDEM, AS DE SEGUNDA ORDEM A SEGUIR:

$$f_{xx} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]$$

$$f_{yy} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]$$

$$f_{xy} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]$$

$$f_{yx} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]$$

↑ DERIVADAS CRUZADAS
SEMPRE VERDADE: $f_{xy} = f_{yx}$

DERIVADAS DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM TAMBÉM DESEMBRANTEM UM PAPÉL IMPORTANTE NA DETERMINAÇÃO DE PONTOS CRÍTICOS EM CÁLCULO DE MÚLTIPHAS VARIÁVEIS. TALIS PONTOS PODEM SER MÍNIMOS, MÁXIMOS OU PONTOS DE CÔLCA. OS DOIS PRINCIPAIS E MAIS IMPORTANTES EM NOSSA DISCUSSÃO TAMBÉM SÃO CHAMADOS DE EXTREMUM. PARA UMA FUNÇÃO f DE x_1, x_2, \dots , TALIS PONTOS SÃO IDENTIFICADOS QUANDO:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = 0 \text{ EM } (x_1^*, x_2^*, \dots) \text{ PARA TODO } i \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{mínimo}$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} \right)_{x_j \neq i} < 0 \text{ EM } (x_1^*, x_2^*, \dots) \text{ PARA TODO } i \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{máximo}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = 0 \text{ EM } (x_1^*, x_2^*, \dots) \text{ PARA TODO } i \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{côlca}$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} \right)_{x_j \neq i} > 0 \text{ EM } (x_1^*, x_2^*, \dots) \text{ PARA TODO } i \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{extremum}$$

PORTANTO, PARA UMA FUNÇÃO DE DUAS VARIÁVEIS x E y :

$$\text{MÍNIMO: } \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 0 \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_y < 0 \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x < 0$$

$$f_{xy} = 0, f_{yx} = 0, f_{xx} < 0, f_{yy} < 0$$

$$\text{MÁXIMO: } \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 0 \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_y > 0 \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x > 0$$

$$f_{xy} = 0, f_{yx} = 0, f_{xx} > 0, f_{yy} > 0$$

DIFERENCIAL TOTAL

TAMBÉM PODEMOS EXPANDIR UMA FUNÇÃO $f(x_1, x_2, \dots)$

NAS PROXIMIDADES DE (x_1^*, x_2^*, \dots) USANDO A DERIVADA DE TAYLOR.
PARA $f(x, y)$, TOME OS $\Delta x = x - a$ E $\Delta y = y - b$, ENTÃO $\Delta f = f(x, y) - f(a, b)$ E TAL QUE:

$$\Delta f = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y=b} \Delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x=a} \Delta y + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right) \Delta x^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right) \Delta y^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) \Delta x \Delta y \right] + \dots$$

SE FIGURAMOS $\Delta x \rightarrow dx$ E $\Delta y \rightarrow dy$, ENTÃO A DIFERENCIAL TOTAL DE f É:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = f_x dx + f_y dy$$

NATURALMENTE, PARA $f(x_1, x_2, \dots)$:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots} dx_2 + \dots = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i} dx_i = \sum_i f_i dx_i$$

POR EXEMPLO, PARA $f(x, y, z)$:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

IDENTIDADES BÁSICAS

O COMUM EM TERMODINÂMICA HAVEREM DERIVADAS PARciais DIFÍCILS OU IMPOSSÍVEIS DE OBTENR EXPERIMENTALMENTE. ADICIONALMENTE, ENQUANTO ALGUMAS DERIVADAS SÃO FÁCILS DE CALCULAR, OUTRAS PODEM SER INEX-
PLICÁVEIS. PARA CONTORNAR ISSOS PROBLEMAS SE FAZ USO DE UMA SÉRIE DE RELACIONES ENTRE DERIVADAS PARciais, APRESENTADAS RE-
SUMIDAMENTE ABAIXO.

PODEMOS EXPRESSAR PRODUTOS E RAZÕES DE DERIVADAS PARciais DE MANNER ANALÓGICA AO RELACIONAMENTO COM DERIVADAS ORDINÁRIAS. POR EXEMPLO,

SE $x = x(u)$ E $y = y(u)$, SABEMOS QUE:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx}$$

RELACIONAMENTO ANALÓGICO EXISTE QUANDO $z = z(x, y)$,

DOSSE QUE z SEJA MANTIDO CONSTANTE.

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_z$$

ANALOGAMENTE, EM DERIVADAS DE FUN-
ÇÕES DE UMA VARIÁVEL, COMO $y = y(x)$,
QUE:

MAS UNA VEZ, SE z É CONSTANTE,
UMA RELAÇÃO SIMILAR PODERIA SER

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}} \quad \text{OU} \quad \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dy} = 1$$

OBTEVE QUANDO z É CONSTANTE:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z}$$

IDENTIDADE NATURAL

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1$$

VIMOS ANTERIORMENTE QUE, PARA $z(x, y)$ VAMOS A SLEGUENTES IDENTIDADES:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

SE $z(x, y)$ É CONSTANTE, $dz = 0$, LOGO:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0$$

COMO $z = \text{cte}$

$$\frac{dy}{dx} = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} \right) = -1 \Rightarrow$$

RELACIONAMENTO CÍCLICO
spirat

UMA SITUAÇÃO TAMBÉM DIGNA DE MENCIONAR É QUANDO TIVEROS DUAS FUNÇÕES DIFERENTES DO X E Y. DICAMOS QUE SÓRAM $f(x,y)$ E $z(x,y)$ E $f(x,y)$. ESCREVENDO A DIFERENÇA TOTAL DA PRIMEIRA:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

MUITO DIVIDIINDO POR dx COMO z
CONSTANTE NOMEI:

OU, CONSIDERANDO A
CONAGEM PROVIMENTO DEDUZI-
DA PARA $(\partial y / \partial x)_z$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \frac{(\partial z / \partial x)_y}{(\partial z / \partial y)_x}$$

UMA FORMA ALTERNATIVA DE OBTER A RELAÇÃO DO RECÍPROCO
DADO E A RELAÇÃO CÍCLICA E' CONSIDERAR QUE $f(x,y,z) = 0$
PODE SER ESCRITA COMO $x = x(y,z)$, $y = y(x,z)$ E $z = z(x,y)$.

POR TANTO:

(DUAS RELAÇÕES P/ 2 CONAGENS)

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad \text{e} \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

SUBSTITUINDO A 2º CONAGEM NA 1ª:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y - 1 \right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y - 1 = 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1 \\ \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0 \end{array} \right.$$

pirat

$$\bar{V} = V/n$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n,V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = n \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{n,T}$$

RECÍPROCO

PV = nRT

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{n,V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{n,T} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{n,P} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,P}$$

RELACIONES ENTRE DERIVADAS PARCIAIS

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\bar{V}} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

RELACIONES CÍCLICAS

cuidado com
isso aqui

$$\frac{1}{Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{1}{\bar{Y}} \left(\frac{\partial \bar{Y}}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{Y}} \right)_T = n \left(\frac{\partial P}{\partial Y} \right)_{T,n}$$

$Y = Y(P, T, n)$ is an extensive variable.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V} \right) \right]_V = \frac{R}{V} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V} \right) \right]_T = -\frac{RT}{V^2} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{(\partial P / \partial V)_T}{(\partial P / \partial T)_V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{(\partial P / \partial T)_V} = \frac{1}{R/V} = \frac{V}{R} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{(\partial P / \partial V)_T} = \frac{1}{(-RT/V^2)} = -\frac{V^2}{RT} \quad \bar{V} = RT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{(\partial T / \partial V)_P} = \frac{1}{(-R/V)} = \frac{V}{R} \quad \bar{T} = \frac{\bar{V}}{R} \quad \bar{T} = \frac{V}{R}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{\bar{T}}{\bar{V}} = \frac{\bar{T}}{\frac{V}{R}} = \frac{\bar{T}}{V} \quad \text{G.I.}$$

• DIFERENCIAS EXATAS E INEXATAS

EXISTEM DOIS TIPOS DE FUNÇÕES MATEMÁTICAS USADAS NA THERMODYNÂMICA:

- FUNÇÕES DE ESTADO: DEPENDEM APENAS DOS ESTADOS INICIAIS E FINAIS, I.E. F. ESTÃO ASSOCIADAS A DERIVADAS (OU DIFERENCIAS) EXATAS E INTEGRALS DE PONTOS. REPRESENTAÇÕES: $f(x, y)$
- FUNÇÕES DE CAMINHO: DEPENDEM DE I, f E DO CAMINHO, N. ESTÃO ASSOCIADAS A DERIVADA (OU DIFERENCIAS) INEXATAS E INTEGRALS DE STOKES (INTEGRALS DE LINHA). REPRESENTAÇÕES: $f_M(x, y)$

ASSUMA QUE UMA VARIÁVEL $Z = Z(x, y)$ POSSA SER EXPRESSA EM TERMOS DE VARIÁVEIS INFINITESIMASIS:

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

SÓ SERÁ FONTE UMA FUNÇÃO DE ESTADO, ELA APRESENTARÁ AS PROPRIEDADES A SEGUIR:

1) EXISTIRÁ UMA FUNÇÃO f TAL QUE:

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad \text{e} \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

DE MODO QUE:

$$dz = df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

O SÍMBOLO PARA INDICAR VARIÁVEIS INFINITESIMASIS, NESTE CASO, "d". ADICIONALMENTE, PODEMOS DIZER QUE M E N SÃO FUNÇÕES DE X E Y, RESPECTIVAMENTE:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right)$$

PARA OUTRAS FUNÇÕES APLICADAS NA THERMODYNÂMICA, A ORDEM DA DERIVAÇÃO É IRRELEVANTE, POIS:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right)$$

LOGO, FUNÇÕES DE ESTADO OBEDECEM A RAZOES DE ALGUNS PRODUTOS DE GUERRA:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x$$

2) A INTEGRAL DASSS FUNÇÕES DEPENDE APENAS DOS PONTOS I E J, NÃO DO CAMINHO PERCORRIDO, POR EXEMPLO, SE FAZEMOS

• TRAJETO DE (x', y') A (x'', y') , E DEPOIS DE (x'', y') A (x''', y'') ,
CAMINHO M, TORNAMOS:

$$\begin{aligned} \int_I^J dz &= \int_I^{x''} dz + \int_{x''}^{x'''} dz = \int_{x'}^{x''} M(x, y') dx + \int_{y'}^{y''} N(x'', y) dy \\ &= \int_{x'}^{x''} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \int_{y'}^{y''} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = f(x'', y') - f(x', y') + f(x'', y'') - f(x', y') \end{aligned}$$

$$\int_I^J dz = f(x'', y'') - f(x', y') = f(J) - f(I) \quad \text{OU BREVEMENTE} \quad f(x, y) = \int_M dz$$

FRONTEIRAS MONTA-SERÁ A DIFERENÇA $f(J) - f(I)$,

RESULTADO DA INTEGRAL DE DIFERENCIAS EXATAS, COMO

$$\int_I^J df = \Delta f = f(J) - f(I)$$

b) A integral cíclica de funções, que é uma curva simples fechada, equivale a zero, independentemente do caminho.

Isto pode ser verificado de, pelo menos, duas formas. Veremos, por exemplo, o caminho simples do ponto $i = (x', y')$ ao ponto $j = (x'', y'')$ v, depois, do ponto j ao ponto i , o que configura o ciclo (retorno ao ponto inicial). Nesse caso a integral cíclica é decomposta nesses dois caminhos:

$$\oint_M df = \int_M^i df + \int_{i \rightarrow j} df = \int_M^j df - \int_{j \rightarrow i} df = 0 \quad (\text{não depende de } M)$$

Outra forma de verificar isso se dá por meio do teorema de Green, que relaciona integrais de linha em um ciclo (curva simples) com integrais em uma superfície. Para um caminho C e uma superfície S :

$$\oint_C dF = \oint_C [M(x,y)dx + N(x,y)dy] = \iint_S \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \right] dx dy$$

Dado que dF é uma diferencial clássica, temos $(\partial N / \partial x)_y = (\partial M / \partial y)_x$. Logo a integral, para um caminho M através da variação de x e y é zero:

$$\oint_M dF = \iint_{xy} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \right] dx dy = 0$$

A variável z somente função de x e y caso a curva possua as propriedades a seguir:

1) Nas existem funções M e N de:

$$M(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \quad e \quad N(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x$$

Assim, indicamos o elemento infinitesimal de

por símbolo dg , sua diferencial total é simplesmente:

$$dg = M(x,y)dx + N(x,y)dy$$

A ausência de f com as propriedades mencionadas implica em:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)_x$$

essa verificação configura o teste de Green para verificar se uma diferencial é clássica ou não.

2) Integrais de diferenciais inexactas dependem de i , f e do caminho M de integração:

$$g_M(x,y) = \int_M dg(x,y)$$

Não existem ~~uma~~ uma função $g(x,y)$, mas uma função $g_M(x,y)$ para cada caminho M .

3) A integral de g em uma curva simples fechada (C) é diferente de zero:

$$\oint_C dg(x,y) \neq 0$$

Logo, se usarmos um caminho $i \rightarrow j \rightarrow i$, (um dos limites da integral) (a direção direta $i \rightarrow j$ e oposta $j \rightarrow i$) somam os mesmos com sinal invertido, e caminho M difere entre eles.

$$\oint_{\gamma} \delta g(x,y) = \int_I \delta g(x,y) + \int_J \delta g(x,y) = \int_I \delta g(x,y) - \int_I \delta g(x,y)$$

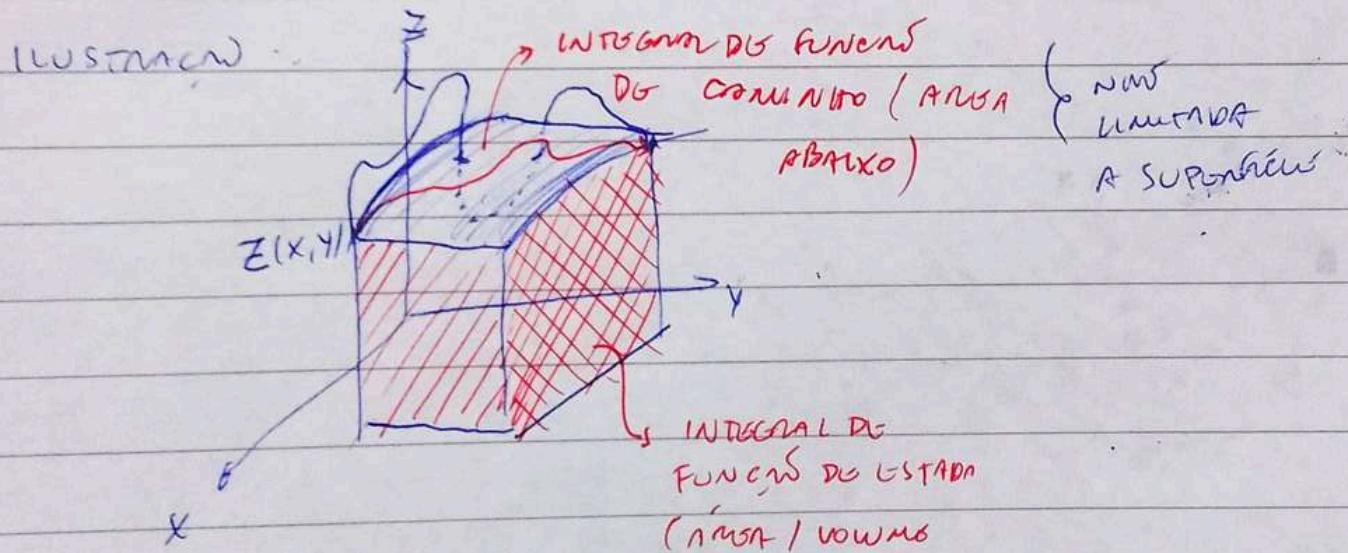
$$= g_{I \rightarrow J}(x,y) - g_{J \rightarrow I}(x,y) \neq 0$$

\parallel
 \parallel
 μ
 μ'

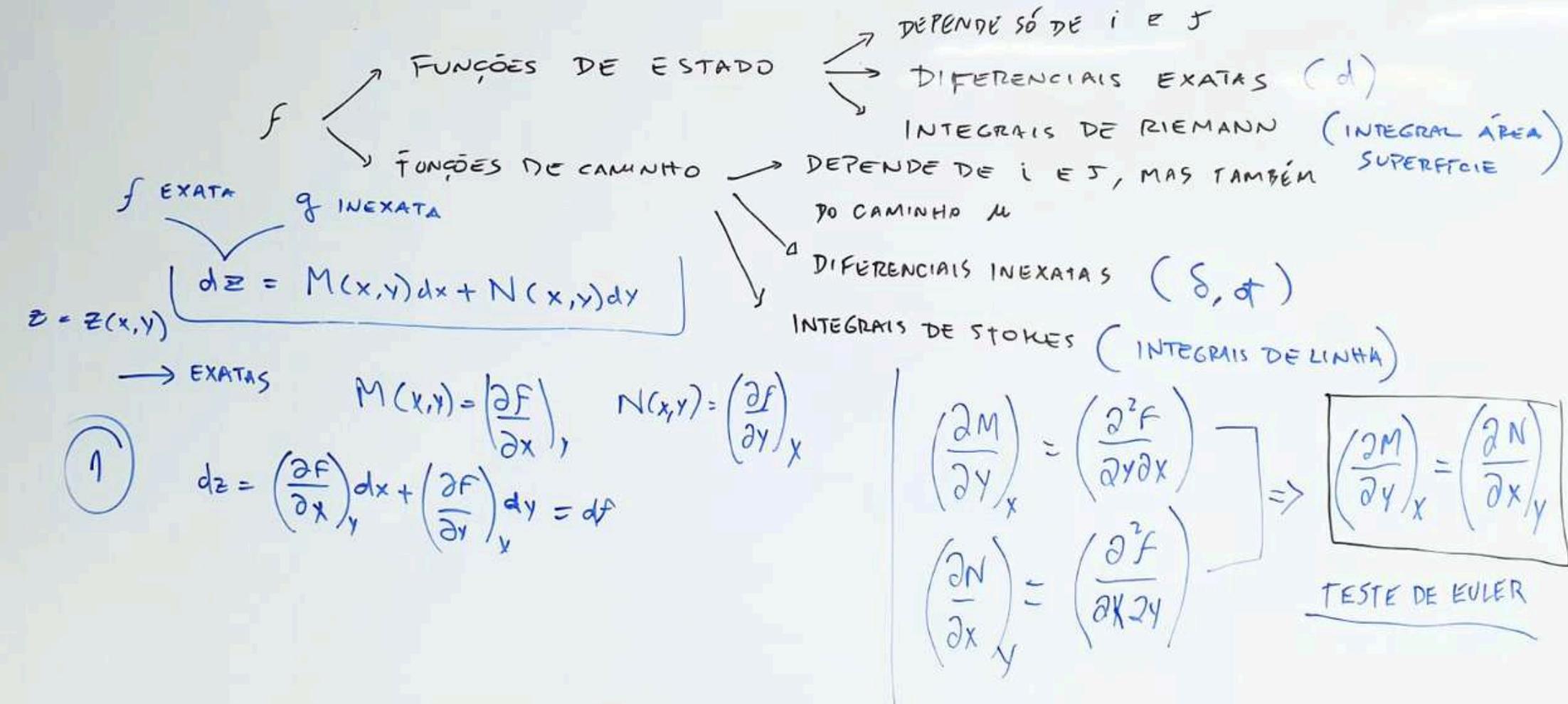
VOU VALORIZAR MUITO, O TEOREMA DE GREEN CONFIRMA
ESSA PROPRIEDADE DE DIFERENCIAIS INEXATAS INTEGRADAS
EM UM CÍRCULO:

$$\oint_{\mu} \delta g = \iint_{xy} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \right] dx dy \neq 0$$

\nearrow
 $\neq 0$



DIFERENCIAIS EXATAS E INEXATAS



2 INTEGRAL DE i A J

$$\int\limits_i^J df = f(x'', y'') - f(x', y')$$

(x'', y'')

(x', y')

$$= f(x'') - f(x')$$

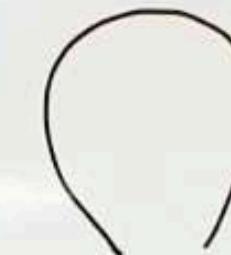
$$= f(J) - f(i)$$

$$f(x, y) = \int\limits_i^J df = \Delta f$$

$$3 \quad \oint\limits_i^J df = 0 \quad i \rightarrow J \quad J \rightarrow i$$

$$\int\limits_i^J df + \int\limits_J^i df = \int\limits_i^J df - \int\limits_i^J df = 0$$

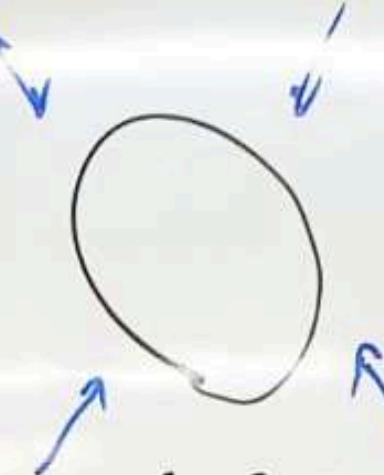
TEOREMA DE GREEN



CURVA ABERTA
SIMPLES



ABERTA
COMPLEXA



SIMPLA
FECHADA

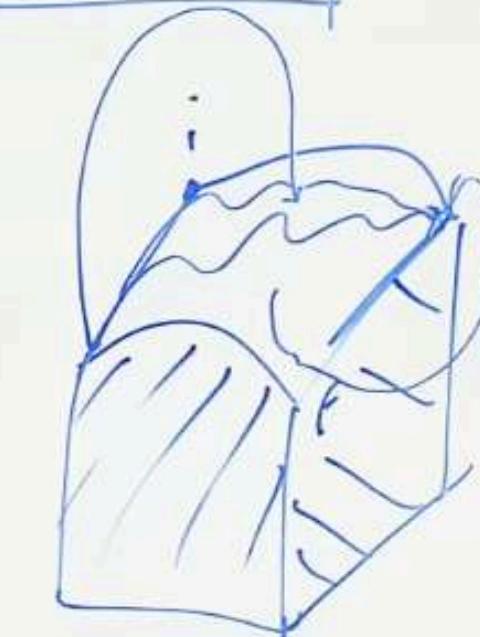


FECHADA
COMPLEXA

$$\oint\limits_M dz = \iint\limits_{xy} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \right] dx dy$$

FUNÇÃO DE ESTADO

$$\oint\limits df = 0$$

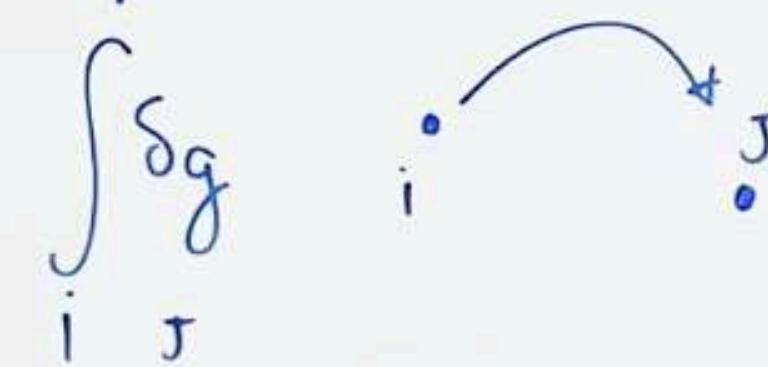


Se z FOR INGXATA :

① NAO EXISTE \oint RELACIONADA A M ou N

$$dz = \underline{\delta g} = M(x,y)dx + N(x,y)dy$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

② $\int_{i}^{j} \delta g$ 

$$g(x,y) = \int_i^j \delta g(x,y)$$

$$g(x,y) \rightarrow g_M(x,y)$$

③ $\oint \delta g \neq 0$

$$i \longrightarrow J \longrightarrow i$$

$$\begin{aligned} \oint \delta g &= \int_i^j \delta g + \int_j^i \delta g \\ &= \int_i^j \delta g - \int_i^j \delta g \\ &= g_{i \rightarrow j}(x,y) - g_{j \rightarrow i}(x,y) \end{aligned}$$

1^a. Lei

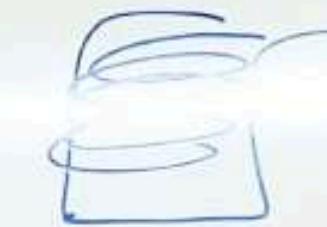
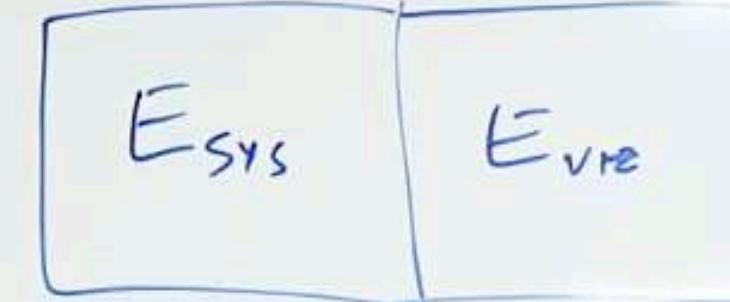
\Rightarrow MECÂNICA: $K \xrightarrow{=} V$

$E \rightarrow Q \rightarrow E$

$E \rightarrow T \rightarrow E$

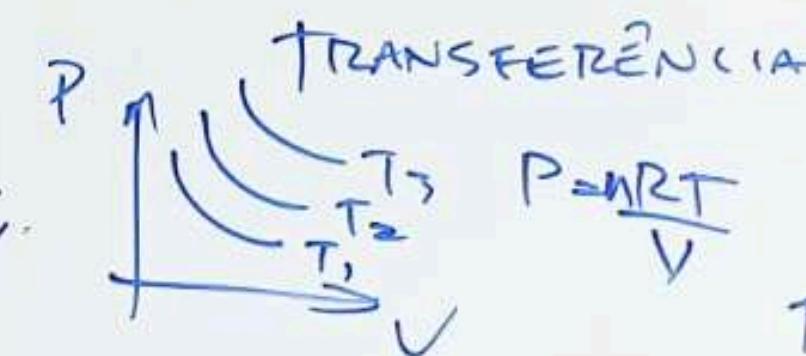
$E \rightarrow M \rightarrow E$

ENERGIA \longleftrightarrow TRANSFORMA



calor

$\Delta T \rightarrow$ FLUXO DE ENERGIA : q



TRANSFERÊNCIA

$$P = \frac{NRT}{V}$$

TRABALHO
MÉCANICO

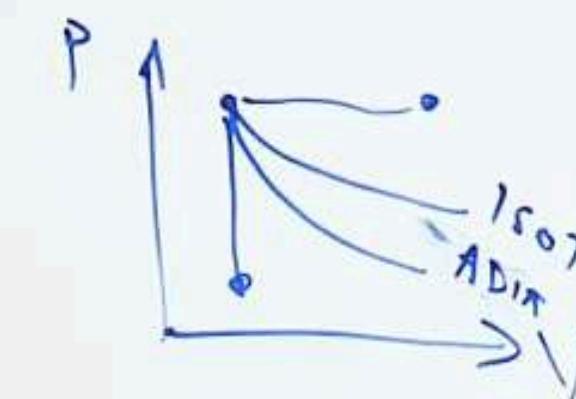
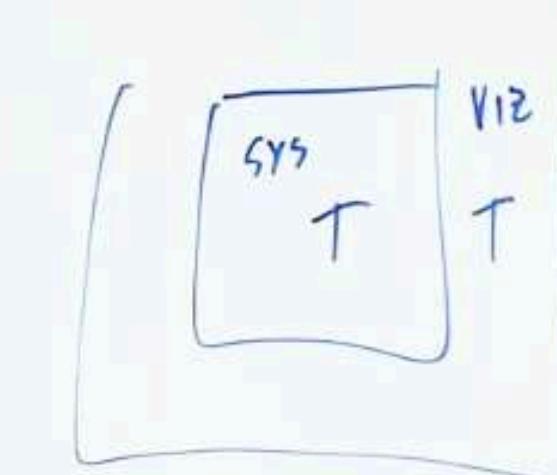
$\int \bar{F} \cdot d\bar{s} \rightarrow$ TRABALHO : w

- ISOTÉRMICO (T cte)

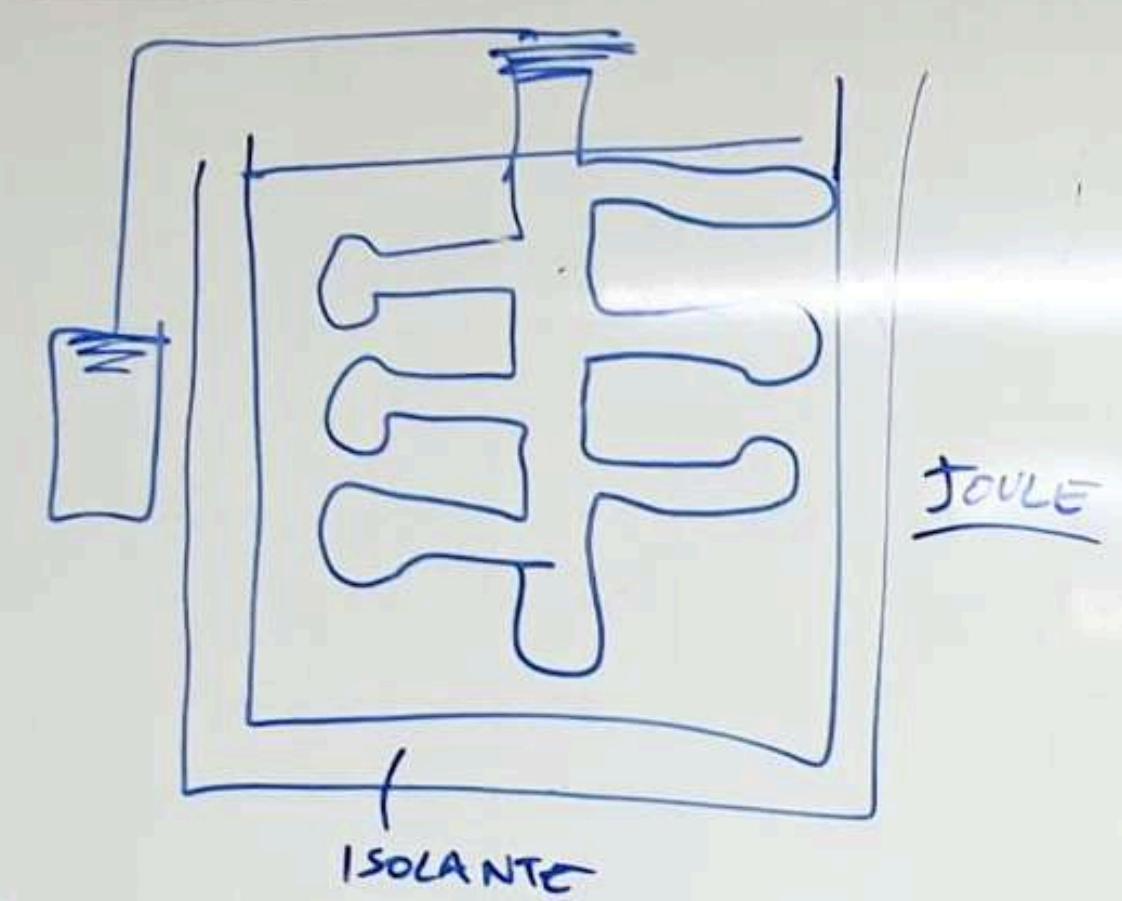
- ISOBÁRICO (P cte)

- ISOCÓRICO (V cte)

- ADIABÁTICO (q cte)



TRABALHO
TÉRMODINÂMICO



$$W_{MEC} \rightarrow \Delta T$$

Water

$$W_{CY} = \oint \delta w$$

SYS
VIZI

$$Q_{CY} = \oint \delta q$$

$$W_{CY} = Q_{CY} \Rightarrow \oint \delta w = \oint \delta q$$

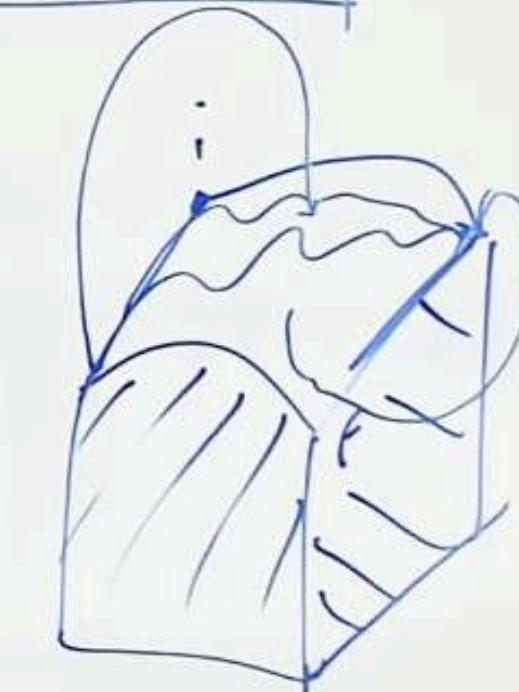
$$\oint \delta w - \oint \delta q - \oint (\delta w - \delta q) = 0$$

dU

$$\oint dU = \iint_{x,y} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \right] dx dy$$

FUNCAO DE ESTADO

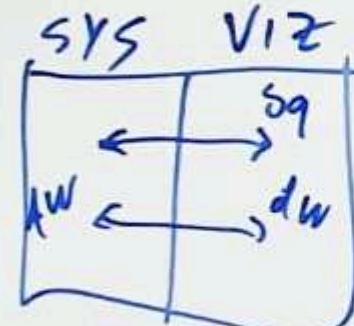
$$\oint df = 0$$



EXISTE U

SISTEMAS ABIERTOS
 $\Delta U = q + w + \Delta U_M$

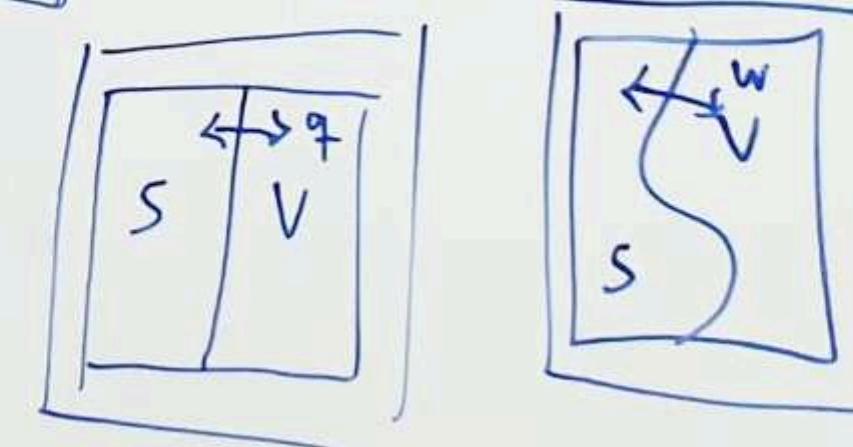
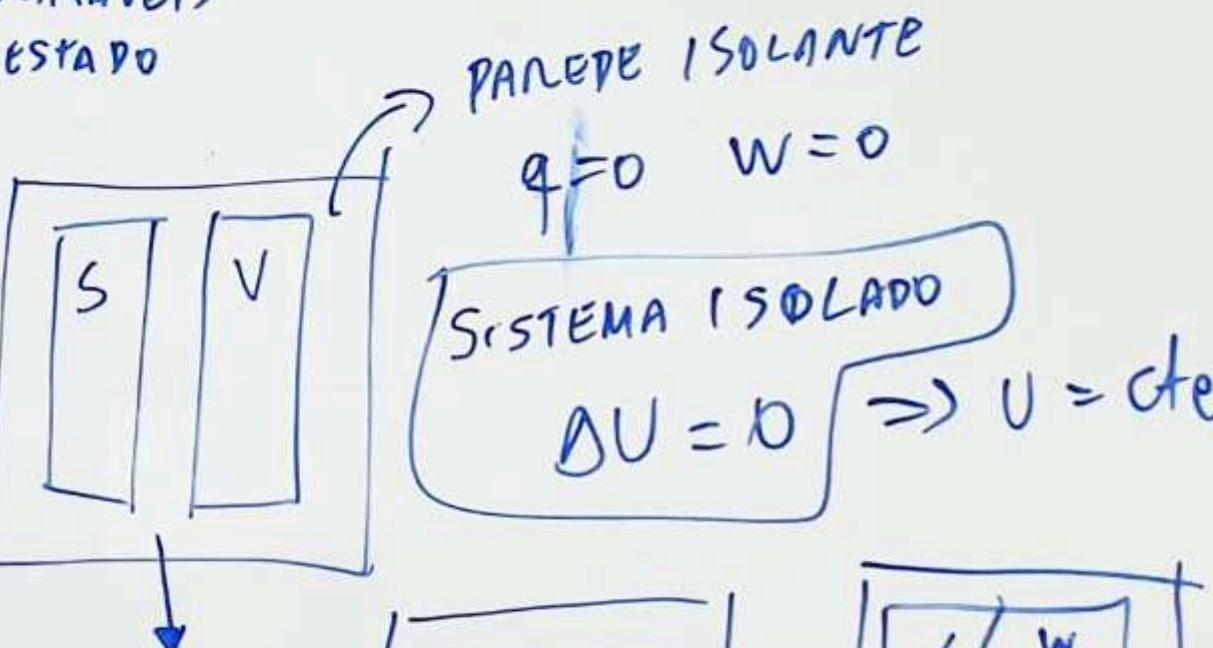
$$\int_i^f dU = \text{INDEPENDE DO CAMINHO,} \\ \text{SÓ DE } i \in f \\ = U(f) - U(i) = \Delta U$$



$$S_{qs} < 0 \Leftrightarrow S_{qv} > 0$$

✓ \rightarrow ENERGIA
 $S_{qs}, S_{ws},$
 $dU_S < 0$
 $dU_V > 0$
 $w > 0 \quad V \rightarrow S$
 $v < 0 \quad S \rightarrow V$

$U(f) - U(i)$
P/ VARIÁVEIS
DE ESTADO



$$dU = S_q + S_w \quad \text{FORMA DIFERENCIAL}$$

$$\int_i^f dU = \int_i^f S_q + \int_i^f S_w$$

$$\Delta U = q + w \quad \text{FORMA INTEGRAL}$$

SISTEMA FECHADO