Capítulo - 4 Algumas Conseqüências da 1ª Lei

4.1. Introdução

$u \rightarrow$ função exclusiva do estado da substância $\Rightarrow$ Variável de estado

$u = u(P, v, T) \Leftarrow$ eq. da energia $\Leftarrow$ Não pode ser determinada a partir da eq. de estado.

Eq. da energia + Eq. de estado $\longrightarrow$ Determinam completa/e as propriedades de uma substância

Como a eq. de estado relaciona $P, v, T \Rightarrow$ somente duas delas é suficiente para determinar o estado da substância.

$\Downarrow$ Assim

$u = u$ (some/e duas variáveis)

Note que u depende da pressão indiretamente, pois $u(T, v)$ e $\exists$ a eq. de estado $f(P, v, T)$ que relaciona P a v e T.

A superfície determinada pela curva.

$u(T, v) \rightarrow$ superfície de energia

e, como na eq. de estado, ela pode ser descrita pelas derivadas parciais

de $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ e $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$. (i.e., as inclinações em duas direções perpendiculares entre si)

Assim, se $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ e $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ são conhecidos ou medidos experimental/e

$\Downarrow$ integração

$u = u(T, v)$ a menos de uma cte.

4.2. T e v independentes

7.

(2)

$$u = u(T, v) \Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

medida exper/alle

Fazendo uso da 2ª lei pode ser obtida da eq. de estado

$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \Leftarrow$ Deve ser encontrada (medida) experimentalle

Qual o significado físico de $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$?

$$đq = du + P\,dv \quad \text{(Processo reversível)}$$

$$đq = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv$$

1) $\Rightarrow$ Processo isocórico $\Rightarrow dv = 0$ e $đq := c_v dT_v$

$$c_v dT_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT_v \Longrightarrow \boxed{c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v} \quad (1)$$

$$đq = c_v\,dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv \quad \text{(Processo reversível)}$$

(2)

③

ii) $\Rightarrow$ Processo isobárico $\rightarrow dP = 0$ e $dq = c_p dT_p$

$$c_p\, dT_p = c_v\, dT_p + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv_p$$

$$\boxed{c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P} \quad (3)$$

Não se refere a um processo e sim uma relação entre grandezas em um estado de equilíbrio qq.

iii) $\Rightarrow$ Processo isotérmico $\rightarrow dT = 0$

$$dq_T = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv_T + P\,dv_T$$

Variação da energia interna

Trab. realizado

$$q_T \leftarrow \text{finito} \Rightarrow q_T = c_T\,\delta T \;;\; \delta T = 0 \Rightarrow \boxed{c_T \rightarrow \infty} \quad (4)$$

Isto é claro, pois qq qtd de calor pode ser trocado pela substância sem causar ΔT.

iv) $\Rightarrow$ Processo adiabático $\rightarrow dq = 0$

$$0 = c_v\, dT_s + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv_s$$

$$\boxed{c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T - P} \quad (5)$$

4.3. T e P independentes

$h \Rightarrow$ função exclusiva/e do estado da substância

$$h = h(T, P, v) \xrightarrow[\text{estado}]{\text{Eq. de}} h = h(T, P)$$

$\Rightarrow h(T, P)$ determinada a menos de uma cte de.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$$

medida experi/al/e

Pode ser obtida da eq. de estado com base na 2ª Lei

$$\boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \Longleftarrow \text{Deve ser encontrada (medida) experimental/e}}$$

Qual o significado físico de $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$?

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

$$h = u + Pv \Rightarrow du = dh - Pdv - v\,dP$$

$$đq = du + P\,dv \quad \text{(Processo reversível)}$$

$$đq = dh - v\,dP.$$

$$đq = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP.$$

5

i) ⇒ Processo isobárico → $dP = 0$ e $dq = c_p\, dT_p$

$$c_p\, dT_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT_p \Rightarrow \boxed{c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} \quad (6)$$

$$dq = c_p\, dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP \quad (7)$$

ii) ⇒ Processo isocórico → $dv = 0$ e $dq = c_v\, dT_v$

$$c_v\, dT_v = c_p\, dT_v + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP_v$$

$$\boxed{c_p - c_v = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v} \quad (8)$$

Não se refere a um processo! É sim uma relação que deve ser satisfeita em qq estado de equilíbrio.

iii) ⇒ Processo isotérmico → $dT = 0$

$$dq_T = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP_T$$

q_T é finita ⟶ $q_T = c_p\, \delta t$; $\delta t = 0 \Rightarrow \boxed{c_p \to \infty}$ (9)

iv) Processo adiabático $\rightarrow$ $dq = 0$

(6)

$$c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] \quad (10)$$

4.4 P e v independentes
7.

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v} \quad (1) \quad (11)$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T} \quad (2). \ (12)$$

Da eq. (1) temos
eq. (11)

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v} \quad (3). \quad (13)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp.$$ ⑦

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T\right] dp$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_v dp$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} \quad (1') \quad (14)$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T} \quad (2') \quad (15)$$

Da eq. (1') temos
eq (14)

$$\boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} \quad \begin{matrix}(16)\\(3')\end{matrix}$$

$$u = u(P, v)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv,$$

Da eq. (3) $\quad du = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv. \quad (4)\ (17)$

$$dh = du + P\,dv + v\,dP.$$

$$du = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P - P\right] dv + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_v - v\right] dP \Longleftrightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv + \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP$$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P - P$. Da eq. (3) $\rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P - P.} \quad (5)\ (18)$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_v - v \quad (5') \quad (19)$$

$\overset{(18) \rightarrow (17)}{(5) \rightarrow (4)} \quad du = c_v \frac{\partial T}{\partial P}\Big)_v dP + \left[c_P \frac{\partial T}{\partial v}\Big)_P - P\right] dv \quad (6)\ (20)$

$\overset{(20) \rightarrow}{(6)} \rightarrow \text{đ}q = du + P\,dv$

$$\boxed{\text{đ}q = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv} \quad (7) \quad (21)$$

$$\boxed{dq = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv} \quad \begin{matrix}(7)\\(21)\end{matrix}$$

9

Em um processo adiabático $\Rightarrow 0 = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v d_s P + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P d_s v$,

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = - c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$$

$$c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = - c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \, ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -1$$

$$\boxed{c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_p \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (8) \quad (22)}$$

Note que para um gás ideal. $Pv = RT$ e $u = u(T)$

$dq = du + P\,dv$

$u = u(T, v)$

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

Para $v = cte$ $\quad c_v dT = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

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

Como $u = u(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$

$\boxed{dq = c_v dT + P dv}$ obtido de eq (2)

$dv = \frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP$

$v = \frac{RT}{P} \Rightarrow dv = \frac{R}{P} dT - \frac{v}{P} dP$

$dq = c_v dT + R dT - v dP$

$dq = (c_v + R) dT - v dP$

$P = cte$ $\quad c_p dT = (c_v + R) dT$

$\boxed{c_p - c_v = R}$ obtido de eq (3) e de $u = u(T)$

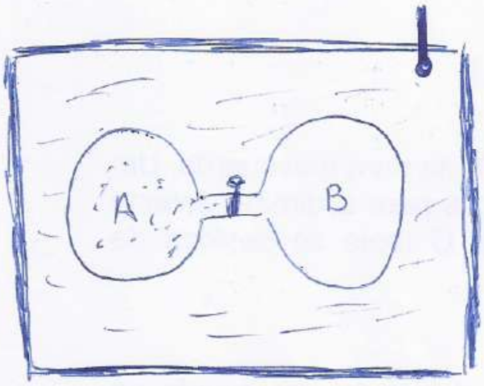
$\boxed{dq = c_p dT - v dP}$ obtido de eq (7) e de $h = h(T)$

gay-Lussac - Joule

4.5. Experiência de Joule

Como já dito $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ pode ser obtido da eq. de estado, ett, podemos encontrá-lo experimental/e. É claro que não medimos diretamente a variação de energia interna com v. Assim,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_u = -1 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u} \quad (23)$$



expansão livre de um gás "ideal"

$$Q_{viz} \simeq 0 \Leftarrow T_1 \cong T_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \cong 0$$

$$\Delta U = Q - \cancel{W}^{\,0}$$

$$\Delta U \cong 0 \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cong 0$$

$$\text{Gás ideal} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0} \ (26) \ \Longleftarrow \boxed{\text{Postulado}} \Longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = 0 = \eta_{\text{gás ideal}}} \ (25)$$

$$\boxed{\text{Coeficiente de Joule} \Rightarrow \eta := \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u} \quad (24)$$

gás real $\eta \neq 0$ (27)

$\eta_{\text{gás ideal}} = 0$
$\eta_{\text{gás real}} \neq 0$

gás ideal $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \longrightarrow \frac{du}{dT} = c_v \Rightarrow \Delta u = \int c_v \, dT$

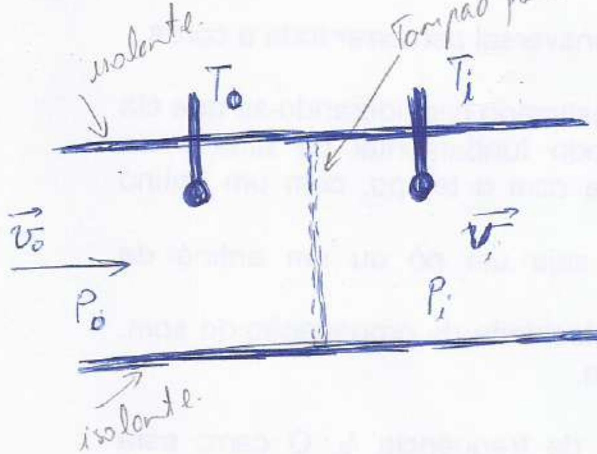
$$c_v \simeq \text{cte} \Rightarrow \boxed{u = u_0 + c_v(T - T_0)} \quad (28)$$

4.6 / 7 Experiência de Joule-Thomson

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = ?$$ Como medir exper/al/e? (Lembre que ele pode ser obtido da eq. de estado fazendo uso da 2ª Lei)

$\rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$ não pode ser medido direta/e, então,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_h = -1 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -C_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h} \quad (29)$$



Δt longo

Escoa/o estacionário $\rightarrow \nexists\, Q$ para ΔT peq.

$Q \approx 0$

$W_{For} = 0$

$$h_i + \frac{V_i^2}{2} = h_0 + \frac{V_0^2}{2}$$

As veloc. V_i e V_0 são pequenas e seus quadrados são desprezíveis em relação as entalpias. Assim

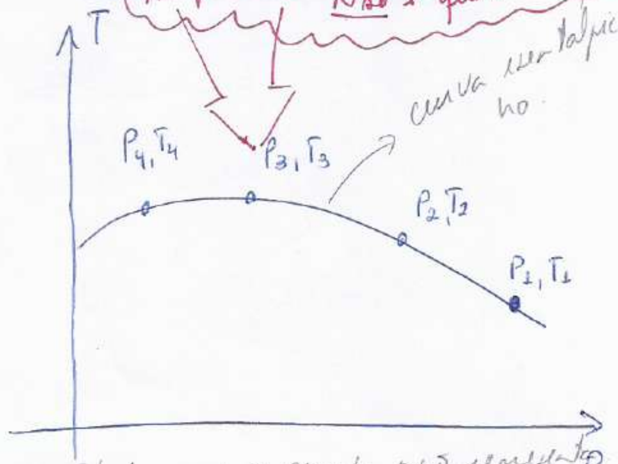
$$\boxed{h_0 = h_i} \Longrightarrow \text{Processo isentálpico.}$$

A representação de NÃO é um processo. Ao passar pelo tampão o processo, NÃO é quasi-estático

Exper/o

- Mantem-se P_0 cte e T_0
- Variando-se a vazão e T_i varia-se P_i e T_i.

$\Rightarrow$ Assim, como h_0 não varia todos $h_i = h_0$ e teremos um cj. de estados caracterizados por P_i e T_i com entalpias iguais

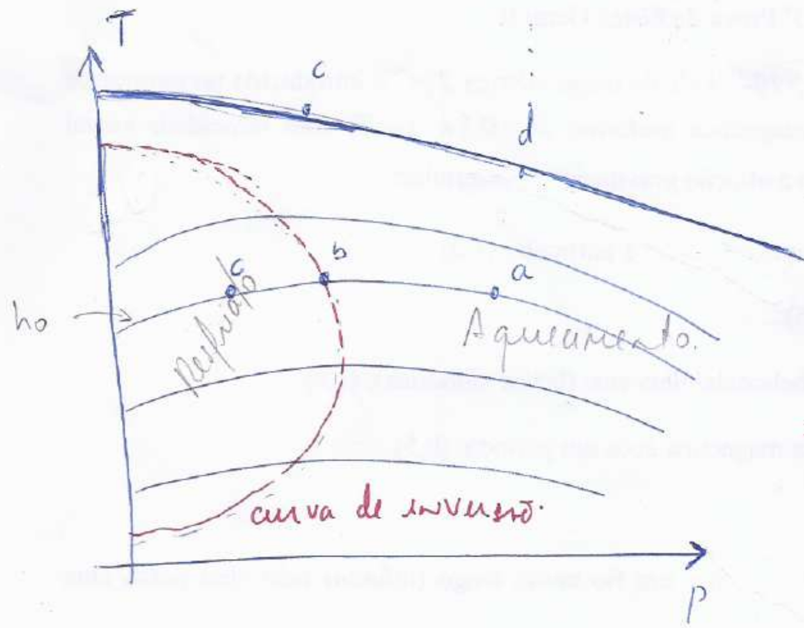


Note que a curva não representa um processo, por exp/o do gás ir do estado $P_1, T_1 \rightarrow P_4, T_4$, pois o processo do gás ir de $P_1, T_1 \rightarrow P_4, T_4$ não é quasi-estático

Agora variando os P_0 e $T_0 \longrightarrow P_0', T_0'$ e repetindo-se o experto.

$h_0 \longrightarrow h_0'$

para h_0', obtemos outra curva isentálpica. 12



⇒ Para temperaturas iniciais não muito altas ∃ um pt de inversão (pt de máximo)

⇒ Note que as curvas não representam processo quase-estático e sim um cjto de estado de mm. entalpia

Isto é o caminho de ir de um estado para outro

se levarmos o gás do estado a (antes do tampão) para o estado b (após o tampão), como podemos notar ∃ um aumento de temperatura.

Ent, se levarmos ao estado c, ∃ uma diminuição de temperatura e consequentemente um resfriamento do gás.

⇒ $\boxed{\text{A expansão de Joule-Thomson pode ser usada para liquifazer um gás.}}$

Nas regiões de baixas pressões e altas temperaturas as curvas isentálpicas são praticamente horizontais, i.e., qd os gases se comportam como gases ideais. as

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \cong 0.$$

$$\boxed{\text{Coeficiente de Joule-Thomson } \mu := \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h} \quad (30)$$

Postulado ⇒ Gás ideal $\Rightarrow \mu = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = 0.$ (31)

Assim, um gás ideal não sofre variação de temperatura qd forçado a passar por um tampão poroso.

Desta forma para um gás ideal temos.

Gás ideal $\rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \rightarrow \frac{dh}{\partial T} = c_p$

$$\Delta h = \int c_p \, dT \Rightarrow \boxed{h = h_0 + c_p (T - T_0)} \quad (32)$$

Como resultado dos postulados acima temos, da eq. (3)

$$c_p - c_v = \left[\cancel{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}^{\,0 \text{ gás ideal}} + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

$Pv = RT$

$v = \frac{RT}{P}$

$$c_p - c_v = P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \therefore c_p - c_v = P\frac{R}{P} = R$$

$$\boxed{c_p - c_v = R} \quad \text{Relação de Mayer} \quad (33)$$

4.7 Processos adiabáticos reversíveis

Vimos que, eq. (22) $c_v \left(\dfrac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_p \left(\dfrac{\partial P}{\partial v}\right)_T$

Expoente de Poisson $\Rightarrow$ $\boxed{\gamma = \dfrac{c_p}{c_v}}$ (34)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (35)$$

Gás ideal $\Rightarrow$ $P = \dfrac{RT}{v} \rightarrow \left(\dfrac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\dfrac{RT}{v^2} = -\dfrac{P}{v}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -\gamma \frac{P}{v} \rightarrow \boxed{\frac{dP_s}{P} + \gamma \frac{dv_s}{v} = 0} \quad (36)$$

$\ln\left(\dfrac{P}{P_0}\right) = -\gamma \ln\left(\dfrac{v}{v_0}\right)$ (Processo adiabático reversível)

(Note que consideramos $\gamma \equiv$ cte)

$$\frac{P}{P_0} = +\frac{v_0^{\gamma}}{v^{\gamma}} \Rightarrow \boxed{P v^{\gamma} \equiv \text{cte.}} \quad (37)$$

Poderíamos tb $\Rightarrow$ $du_s = -dw_s \xrightarrow{\text{gás ideal (no caso mais geral eq. (5))}} c_v dT_s = -P dv_s \therefore c_v dT_s = -RT \dfrac{dv_s}{v}$

$\dfrac{dT_s}{T} = -\dfrac{R}{c_v}\dfrac{dv_s}{v} \Rightarrow \dfrac{T}{T_0} = \dfrac{v_0^{R/c_v}}{v^{R/c_v}} \Rightarrow T v^{R/c_v} \equiv \text{cte} \leftarrow R = c_p - c_v$

$\boxed{T v^{\gamma - 1} \equiv \text{cte.}}$ ou $T\left(\dfrac{RT}{P}\right)^{\gamma-1} \equiv \text{cte} \Rightarrow \left(T^{\gamma} P^{\gamma - 1}\right)^{1/\gamma} \equiv (\text{cte})^{1/\gamma}$

$\boxed{T \cdot P^{1 - 1/\gamma} \equiv \text{cte.}}$

Desta forma o trabalho em processo adiabático reversível de um gás ideal, ou o trabalho de configuração de um gás ideal em um processo quase-estático. $P_0, V_0 \xrightarrow[\text{quase-estático}]{\text{adiabático}} P, V$

$$đW = P\,dV \quad \therefore \quad PV^{\gamma} = P_0 V_0^{\gamma}$$

$$W_{adia} = P_0 V_0^{\gamma} \int_{V_0}^{V} V^{-\gamma}\, dV \quad \therefore \quad W_{adia} = \frac{P_0 V_0^{\gamma}}{(1-\gamma)}\left[V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma} \right],$$

$$W_{adia} = \frac{P_0 V_0^{\gamma} V^{1-\gamma} - P_0 V_0}{1-\gamma} = \frac{PV - P_0 V_0}{1-\gamma},$$

$$\boxed{W^{conf.}_{adiabático} = \frac{(PV - P_0 V_0)}{(1-\gamma)}} \quad (38)$$

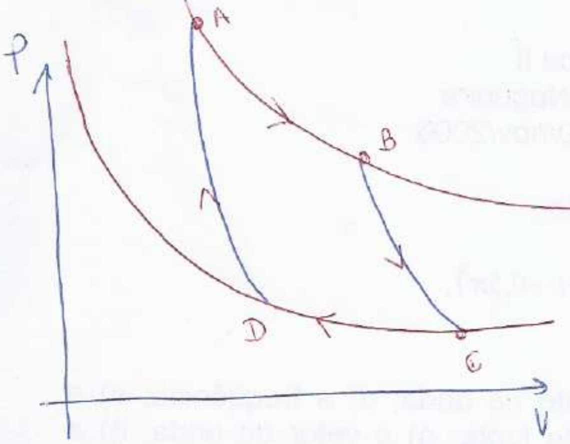
É claro que em um processo adiabático reversível.

$$\Delta U = -W^{conf}_{adia} \Rightarrow dU = -đW^{conf}_{adi},$$

$$W^{conf.}_{adiab} = W_{adiab} = \Delta U = C_V (T - T_0)$$

$$\boxed{W_{adiab} = C_V (T_0 - T).} \quad (39)$$

4.8. Ciclo de Carnot



Gás ideal $\boxed{PV = mRT}$ (16)

i) $AB \rightarrow$ expansão isotérmica $\Delta U_{AB} = 0$

$W_{AB} = Q_> > 0$

$W_{AB} = mRT_> \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

$|Q_>| = mRT_> \ln(V_B/V_A)$ (1)

ii) $B \rightarrow C$ Expansão adiabática

$Q_{BC} = 0 \Rightarrow \Delta U_{BC} = -W_{BC}$

$P_C V_C^{\gamma} = P_B V_B^{\gamma}$ (2)

$T_< V_C^{\gamma-1} = T_> V_B^{\gamma-1}$ (2')

iii) $C \rightarrow D$ compressão isotérmica

$\Delta U_{CD} = 0 \Rightarrow W_{CD} = Q_{CD} = Q_<$

$Q_< < 0 \Rightarrow |Q_<| = -Q_<$

$W_{CD} = Q_< \Rightarrow Q_< = mRT_< \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$

$|Q_<| = mRT_< \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$ (3)

iv) $D \rightarrow A$ compressão adiabática

$P_D V_D^{\gamma} = P_A V_A^{\gamma}$ (4)

$T_< V_D^{\gamma-1} = T_> V_A^{\gamma-1}$ (4')

$(4') \div (2') \Rightarrow \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$

$\Downarrow$

$$\frac{|Q_<|}{|Q_>|} = \frac{mRT_< \cancel{\ln(V_C/V_D)}}{mRT_> \cancel{\ln(V_B/V_A)}} \Rightarrow \boxed{\frac{|Q_<|}{|Q_>|} = \frac{T_<}{T_>}} \quad (40) \qquad \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \; (5)$$

$\Downarrow$

Demonstrado para um gás ideal, ett, esse resultado é válido para qq substância.

É claro, seguindo o método acima, é necessário conhecer a eq. de estado da substância para mostrar que p/ para aquela substância $\frac{|Q_<|}{|Q_>|} = \frac{T_<}{T_>}$, porém isso pode ser mostrado a partir da afirmação que a razão $\frac{|Q_<|}{|Q_>|}$ depende só das temperaturas θ_2 e θ_1, $\frac{|Q_<|}{|Q_>|} = f(\theta_2, \theta_1)$ e daí definir a temperatura termodinâmica. Isto será visto no próximo capítulo.

Substância Paramagnética 4.9/2

$$M = \frac{C_c\, H}{T} \quad (41)$$

$\boxed{4.13}$ $\Rightarrow U = U(T)$

a) $đW = -H\,dM.$

$$dU = đQ + H\,dM$$

$$đQ = dU - H\,dM.$$

Seja $U = U(T, M)$

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H\right] dM.$$

Para um processo $M \equiv cte.$

$$C_M\, dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT$$

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M.$$

$$đQ = C_M\, dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H\right] dM.$$

Mas como $U = U(T) \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0$

$$\boxed{đQ = C_M\, dT - H\,dM.} \quad (42)$$

c.q.d.

c) $$dM = \frac{C_c}{T} dH - \frac{C_c\, H}{T^2} dT$$

17

$$dM = \frac{C_c}{T} dH - \frac{M}{T} dT.$$

$$đQ = C_M\, dT - \frac{H\, C_c}{T} dH + \frac{MH}{T} dT.$$

$$đQ = \left(C_M + \frac{MH}{T}\right) dT - M\,dH.$$

Para um processo $H \equiv cte.$

$$C_H\, dT = \left(C_M + \frac{MH}{T}\right) dT.$$

$$\boxed{C_H - C_M = \frac{MH}{T}} \quad (43)$$

c.q.d.

b) $$đQ = C_H\, dT - M\,dH.$$

pois $C_H = C_M + \frac{MH}{T}$

$$\boxed{đQ = C_H\, dT - M\,dH} \quad (44)$$

c.q.d.

Note que se $U = U(M, T)$

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H\right] dM$$

Para um processo $M \equiv cte$

$$C_M\, dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT$$

$$\Rightarrow \boxed{C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M} \quad (45)$$

$$\text{đ}Q = dU - H\,dM,$$

para um processo $H \equiv cte$

$$Q = \Delta U - H \Delta M$$

$$Q = (U_2 - HM_2) - (U_1 - HM_1)$$

Definindo uma nova função

$$\underset{\text{Energia total}}{E} = U - HM \quad (46)$$

(nova variável de estado)

temos, para um processo $H \equiv cte$,

$$Q = \Delta E$$

seja $E = E(H,T)$

$$dE = dU - H\,dM - M\,dH$$

$$dU = dE + H\,dM + M\,dH$$

$$\text{đ}Q = dE + M\,dH$$

$$\text{đ}Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T + M\right] dH$$

Para um processo $H \equiv cte$

$$C_H\,dT = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H dT$$

$$\boxed{C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H} \quad (47)$$

$$\text{đ}Q = C_H\,dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T + M\right] dH$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial (HM)}{\partial H}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - \left[\frac{\partial}{\partial H}\left(C_c H^2/T\right)\right]_T$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - 2\frac{C_c H}{T}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - 2M$$

$$\text{đ}Q = C_H\,dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - M\right] dH$$

e $$\text{đ}Q = C_M\,dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H\right] dM$$

Para o exercício 4.13 é dado que $U = (T)$, então

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T = 0, \text{ e}$$

a)
$$\boxed{\text{đ}Q = C_M\,dT - H\,dM}$$
b)
$$\boxed{\text{đ}Q = C_H\,dT - M\,dH}$$

c.q.d. $\boxed{4.13}$

Ainda $dM = \frac{C_c}{T} dH - \frac{M}{T} dT$

$$\text{đ}Q = \left(C_M + \frac{HM}{T}\right) dT - M\,dH$$

$$\text{đ}Q = C_H\,dT - M\,dH.$$

c) c.q.d.

$$C_H - C_M - \frac{HM}{T} = 0 \Rightarrow \boxed{C_H - C_M = \frac{HM}{T}}$$

Da eq. (42) temos, para um processo adiabático

$$C_M\, d_s T = H\, d_s M$$

$$C_M\, d_s T = \frac{TM}{C_c}\, d_s M$$

$$C_c C_M \frac{dT}{T} = M dM$$

$$2 C_c C_M \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = M^2 - M_0^2$$

Processo adiabático

$\Downarrow$

$$\boxed{M_2^2 - M_1^2 = 2 C_c C_M \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} \quad (48)$$

Da eq (44) temos, para um processo adiabático

$$C_H\, d_s T = M\, d_s H$$

$$\frac{C_H}{C_c} T\, dT = H\, dH$$

$$\frac{C_H}{C_c}\left(T^2 - T_0^2\right) = H^2 - H_0^2$$

Processo adiabático

$\Downarrow$

$$\boxed{H_2^2 - H_1^2 = \frac{C_H}{C_c}\left(T_2^2 - T_1^2\right)} \quad (49)$$

Das eq (42) e (44) para um processo adiabático

$$C_M = H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_s \quad (50a)$$

$$C_H = M\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_s \quad (50b)$$

$(50b) \div (50a)$ temos

$$\frac{C_H}{C_M} = \frac{M}{H}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_s$$

$$\frac{C_H}{C_M} = \frac{M}{H}\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_s$$

Prova que $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_s = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_s$

$$\frac{C_H}{M}\frac{H}{C_M} \stackrel{?}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_s$$

Da eq (42) $đQ = C_H dT - M dH$

$$đQ = C_M\, dT - H\, dM$$

$$T = T(M, H)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH$$

$$dQ = \left[C_M\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H - H\right]dM + C_M\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = \frac{T}{M}\left(C_M + \frac{MH}{T}\right)\frac{H}{C_M T}$$

$$dQ = C_H\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM + \left[C_H\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M - M\right]dH \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = \frac{C_H H}{M C_M} \quad c.q.d.$$

$$T = \frac{C_c H}{M}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H = -\frac{T}{M} \quad e \quad \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M = \frac{C_c}{M} = \frac{T}{H}$$

$$dQ = -\left[\frac{C_M T}{M} + H\right]dM + \frac{C_M T}{H}dH \qquad r := \frac{C_H}{C_M}$$

$$dQ = -\frac{C_H T}{M}dM + \left[\frac{C_H T}{H} - M\right]dH \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = r\frac{H}{M}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = \left(\frac{C_M T}{M} + H\right)\left(\frac{H}{C_M T}\right) \qquad \frac{dH}{H} = r\frac{dM}{M}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = \frac{C_H T/M}{\left(\frac{C_H T}{H} - M\right)} \qquad \ln\left(\frac{H_2}{H_1}\right) = r\ln\left(\frac{M_2}{M_1}\right)$$

Como $\frac{MH}{T} = C_H - C_M$ $\qquad \frac{H_2}{H_1} = \frac{M_2^r}{M_1^r}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = \frac{C_H T/M}{\frac{T}{H}\left(C_H - \frac{MH}{T}\right)} \qquad \frac{C_c^r H^r}{H T^r} = cte$$

$$\frac{M_2^r}{H_2} = \frac{M_1^r}{H_1}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S = \frac{C_H H}{M}\frac{1}{C_M} = \frac{H}{M}\frac{C_H}{C_M} \quad c.q.d.$$

$$\boxed{\frac{M^r}{H} = cte}$$

Processo adiabático (51)

Como $H = \dfrac{MT}{C_c}$

$$\frac{M^r}{MT/C_c} = cte$$

$$\boxed{\frac{M^{r-1}}{T} = cte}$$ Processo adiabático (52)

Processo isotérmico

$$\frac{M}{H} = cte$$

$$W_{isot} = -\int H\,dM$$

$$H = M\frac{H_0}{M_0} \quad \text{ou} \quad H = \frac{MT}{C_c}$$

Processo adiabático

$$\boxed{M_2^2 - M_1^2 = 2\,C_c\,C_M \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}$$

$$W_{isot} = -\frac{T}{C_c}\int M\,dM$$

$$W_{isot} = -\frac{T}{2C_c}\left(M_2^2 - M_1^2\right)$$

$$\boxed{H_2^2 - H_1^2 = \frac{C_H}{C_c}\left(T_2^2 - T_1^2\right)}$$

$$\boxed{\frac{M_2^r}{H_2} = \frac{M_1^r}{H_1}}$$

$$\boxed{W_{isot} = \frac{T}{2C_c}\left(M_1^2 - M_2^2\right)} \quad (53)$$

$$\boxed{\frac{M_2^{r-1}}{T_2} = \frac{M_1^{r-1}}{T_1}}$$

Processo adiabático

$$W_{adiab} = -\int \frac{H_0}{M_0^r} M^r\,dM$$

$$W_{adiab} = -\frac{H_0}{M_0^r}\int M^r\,dM$$

$$W_{adiab} = \frac{-H_0}{M_0^r}\,\frac{\left(M^{r+1} - M_0^{r+1}\right)}{(r+1)}$$

$$\boxed{W_{adiab} = \frac{(H_0 M_0 - H M)}{(r+1)}} \quad (54)$$

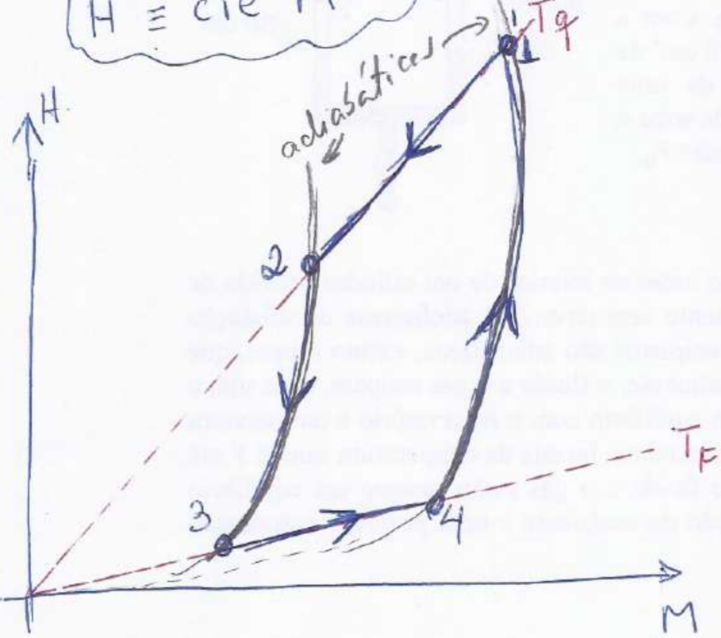
Ciclo de Carnot para uma substância paramagnética

Processo isotérmico $H = \frac{T}{C_c} M.$

$H \equiv cte\, M.$ qt maior T maior T_θ

Processo adiabático

$H \equiv cte\, M^r.$



1→2 processo isotérmico

Como $U = U(T)$.

$$Q_{1\to 2} = W^{isot}_{1\to 2}$$

$$Q_{1\to 2} = \frac{T_q}{2C_c}\left(M_1^2 - M_2^2\right) \quad (55)$$

2→3 processo adiabático

Da eq. (48)

$$M_3^2 - M_2^2 = 2 C_c C_M \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right)$$

$$M_3^2 - M_2^2 = 2 C_c C_M \ln\left(\frac{T_F}{T_q}\right) \quad (56)$$

3→4 processo isotérmico

$$Q_{3\to 4} = \frac{T_F}{2C_c}\left(M_3^2 - M_4^2\right) \quad (57)$$

Como $M_4 > M_3$.

$$Q_{3\to 4} = -\frac{T_F}{2C_c}\left(M_4^2 - M_3^2\right) \quad (57)$$

$$Q_{3\to 4} < 0$$

4→1 processo adiabático

$$M_1^2 - M_4^2 = 2 C_c C_M \ln\left(\frac{T_1}{T_4}\right)$$

$$M_4^2 - M_1^2 = 2 C_c C_M \ln\left(\frac{T_F}{T_q}\right)$$

(58)

$$|Q_{1\to 2}| = Q_{1\to 2} = \frac{T_q}{2C_c}\left(M_1^2 - M_2^2\right)$$

$$|Q_{3\to 4}| = -Q_{3\to 4} = \frac{T_F}{2C}\left(M_4^2 - M_3^2\right)$$

$$\frac{|Q_{3\to4}|}{|Q_{1\to2}|} = \frac{T_F}{T_q} \frac{(M_4^2 - M_3^2)}{(M_1^2 - M_2^2)} \quad (59)$$

Das eq (56) e (58) temos.

$$M_3^2 - M_2^2 = 2 c_C c_M \ln\left(\frac{T_F}{T_q}\right)$$

$$M_4^2 - M_1^2 = 2 c_C c_M \ln\left(\frac{T_F}{T_q}\right)$$

(58) - (56)

$$M_4^2 - M_1^2 - M_3^2 + M_2^2 = \emptyset$$

$$\boxed{M_4^2 - M_3^2 = M_1^2 - M_2^2} \quad (60)$$

substituindo (60) em (59).

$$\frac{|Q_{3\to4}|}{|Q_{1\to2}|} = \frac{T_F}{T_q}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\frac{|Q_F|}{|Q_q|} = \frac{T_F}{T_q}}$$

c.q.d.