

# Aplicações das Relações de Maxwell

# Compressão Adiabática

Considere um sistema de componente simples de uma quantidade definida de matéria caracterizada por um número de mols  $N$ , fechada por uma parede adiabática. A temperatura e a pressão inicial são conhecidas. A chave inicial para analisar o problema é o fato que para o processo adiabático quase-estático implica na restrição da entropia. Esse fato, segue, é claro da correspondência quase-estática  $dQ=TdS$ .

Consideramos em particular a troca de temperatura. Assumimos que a equação fundamental é conhecida. Por diferenciação podemos achar as duas equações de estado:

$$T=T(S, V, N) \text{ e } P=P(S, V, N)$$

Eliminando  $V$  entre as duas equações de estado nós temos a temperatura em função de  $S$ ,  $P$  e  $N$ . Então obviamente

$$\Delta T = T(S, P_f, N) - T(S, P_i, N)$$

A equação fundamental não é conhecida,  $c_p$ ,  $\alpha$  e  $\kappa$ , são dados e se a diferença de pressão é pequena nós temos:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, N} dP$$

A troca do potencial químico pode ser achada de forma similar. Então para uma diferença pequena de pressão temos:

$$\begin{aligned} d\mu &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S, N} dP \\ &= \left( v - \frac{sTv\alpha}{c_p} \right) dP \end{aligned}$$

# Compressão Isotérmica

Iremos considerar agora um sistema mantido à temperatura constante e o número de mols é de forma praticamente estática comprimido a partir de uma pressão inicial  $P$ , para uma pressão final. Podemos estar interessados na previsão das mudanças nos valores de  $U$ ,  $S$ ,  $V$  e potencial químico. Pela eliminação adequada de variáveis entre a equação fundamental e as equações de estado, tal parâmetro pode ser expresso em termos de  $T$ ,  $P$  e  $N$  e as alterações no parâmetro que pode ser calculado diretamente.

Para pequenas mudanças na pressão encontramos.

$$\begin{aligned}dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} dP & dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T,N} dP \\ &= -\alpha V dP & &= (-T\alpha V + PV\kappa_T) dP\end{aligned}$$

E existe equações semelhantes para outros parâmetros. Pode-se obter informações sobre a quantidade total de calor que deve ser extraído a partir do sistema de reservatório de calor, a fim de manter o sistema a uma temperatura constante durante a compressão isotérmica.

Em primeiro lugar, suponhamos que a equação fundamental é conhecida. Então.

$$\Delta Q = T\Delta S = TS(T, P_f, N) - TS(T, P_i, N)$$

Quando  $S$  é expressa como função de  $T$ ,  $P$  e  $N$  é da forma padrão. Se a equação fundamental não é conhecida, nós consideramos uma compressão isotérmica infinitesimal, para a qual temos, a partir de

$$dQ = -T\alpha V dP$$

Finalmente, suponhamos que a mudança de pressão é grande, mas que a equação fundamental não é conhecida. Então, se  $A$  e  $V$  são conhecidos como funções de  $T$  e  $P$ , podemos integrar a equação:

$$\Delta Q = -T \int_{P_i}^{P_f} \alpha V dP$$

# Expansão Livre

O terceiro processo se trata de uma expansão livre, as restrições que requer o sistema para ter um volume  $V$ , permitindo que o sistema expanda para um volume final,  $V_f$ . A expansão pode ser convencionalmente realizada confinando o gás em uma seção de compartimento rígido. Há uma partição separando as seções e se essa for aberta o gás espontaneamente expande-se ocupando todo volume do container. Nós procuramos prever a mudança de temperatura e a variação dos outros parâmetros do sistema.

O resto da energia interna total do sistema é constante durante a expansão livre, nem o calor, nem o trabalho são transferidos ao sistema por um agente externo.

Se a temperatura é expressa nos termos  $U$ ,  $V$  e  $N$  encontramos:

$$T_f - T_i = T(U, V_f, N) - T(U, V_i, N)$$

Se o volume trocado é pequeno:

$$\begin{aligned} dT &= \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U, N} dV \\ &= \left( \frac{P}{Nc_v} - \frac{T\alpha}{Nc_v\kappa_T} \right) dV \end{aligned}$$

Este processo, ao contrário dos dois anteriores, é essencialmente irreversível e não-estático.



# Generalização: Sistemas Magnéticos

Para sistemas que não são sistemas simples existe um paralelismo completo para o formalismo da transformação de Legendre, das relações de Maxwell e da redução derivativa do quadrado termodinâmico.

A equação fundamental do sistema magnético é da forma  $U=U(S, V, I, N)$ . As transformações de Legendre com seus respectivos parâmetros tem um momento magnético,  $I$ . Assim a entalpia é uma função  $S, P, I$  e  $N$ .

$$H \equiv U[P] = U + PV = H(S, P, I, N)$$

Analogamente podemos fazer uma relação com as coordenadas magnéticas.

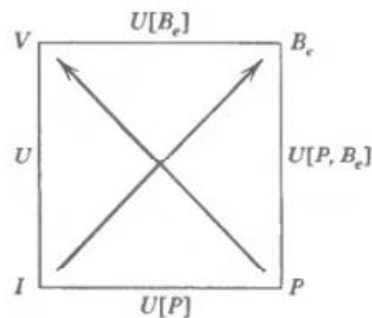
$$U[B_e] = U - B_e I$$

Este potencial é uma função de  $S$ ,  $V$ ,  $B_c$  e  $N$ . A condição de equilíbrio para um sistema com um campo externo constante é que esse potencial seja mínimo.

Vários outros potenciais resultam da transformação múltipla da transformada de Legendre. As relações de Maxwell e as relações entre potenciais podem ser lidas a partir destes quadrados termodinâmicos de uma forma completamente direta.

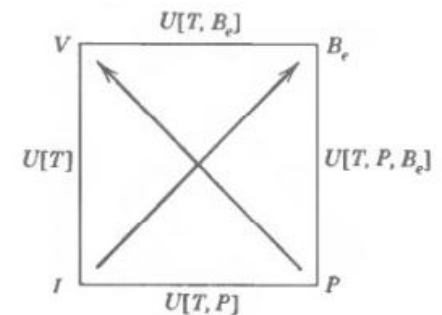
$$\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial B_c}{\partial P}\right)_{S,I}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{S,B_c} = -\left(\frac{\partial V}{\partial B_c}\right)_{S,P}$$



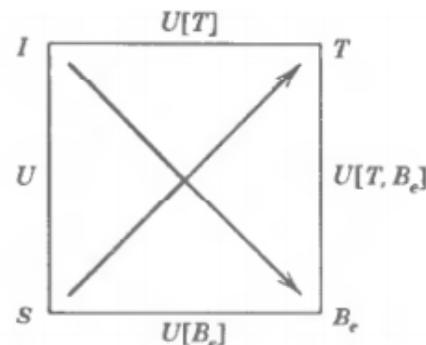
$$\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial B_c}{\partial P}\right)_{T,I}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{T,B_c} = -\left(\frac{\partial V}{\partial B_c}\right)_{T,P}$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)_{V,I}$$

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



A entalpia magnética é um potencial muito útil, é mínimo para um sistema mantido em pressão e campo externo constantes. A entalpia magnética  $U[P, B_c]$  agem como um potencial para o calor, para sistemas mantidos a pressão e campo magnéticos constantes.

# Questão

Mostre que:

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -Tv \left[ \alpha^2 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P \right]$$

Avalie esta quantidade para o sistema obedecendo a equação de estado:

$$P \left( v + \frac{A}{T^2} \right) = RT$$

**OBRIGADO!**