

Aplicações das Relações de Maxwell

Nome: Rafael Gomes, Jessica Barbosa, Cássio Bastos, Camila Monteiro,

Álvaro Chaves, Henrique Chalub, Marla Leal

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 , α e κ_t , são dados e se a diferença de pressão é pequena nos 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:

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{-\left(\partial S / \partial P \right)_T}{\left(\partial S / \partial T \right)_P} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\left(\partial V / \partial T \right)_P}{\left(\partial S / \partial T \right)_P}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

Multiplicando ambos os lados por T, temos:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

$$\text{como } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$$

Pela relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\alpha V}{K_T V} = - \frac{\alpha}{K_T}$$

$$N c_p = \frac{\alpha V \cdot \alpha}{K_T} = \frac{\alpha^2 V}{K_T}$$

$$c_p = \frac{\alpha^2 V}{K_T N}$$

$$c_p = N c_v + \frac{\alpha^2 V}{K_T} \Rightarrow c_p = c_v + \frac{\alpha^2 V}{K_T}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{-\left(\partial S / \partial P \right)_T}{c_p} \Rightarrow \frac{-\left(\partial S}{\partial P} \right)_T}{c_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \text{multiplicamos por T ambos os lados}$$

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \alpha V \Rightarrow dT = \frac{T \alpha V}{c_p} dP \Rightarrow \boxed{dT = T \alpha \frac{dP}{c_p}}$$

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_i , para uma pressão final P_f . 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.

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

Existem 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:

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

$$C_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

$$C_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

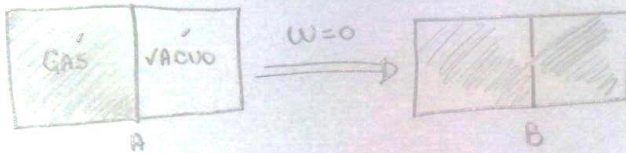
$$\text{Mas } \delta Q = T \delta S = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \delta S = \delta U$$

Então:

$$C_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

$$C_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Expansão Livre



Sabemos que a temperatura é expressada por (U, V, N) ; Então:

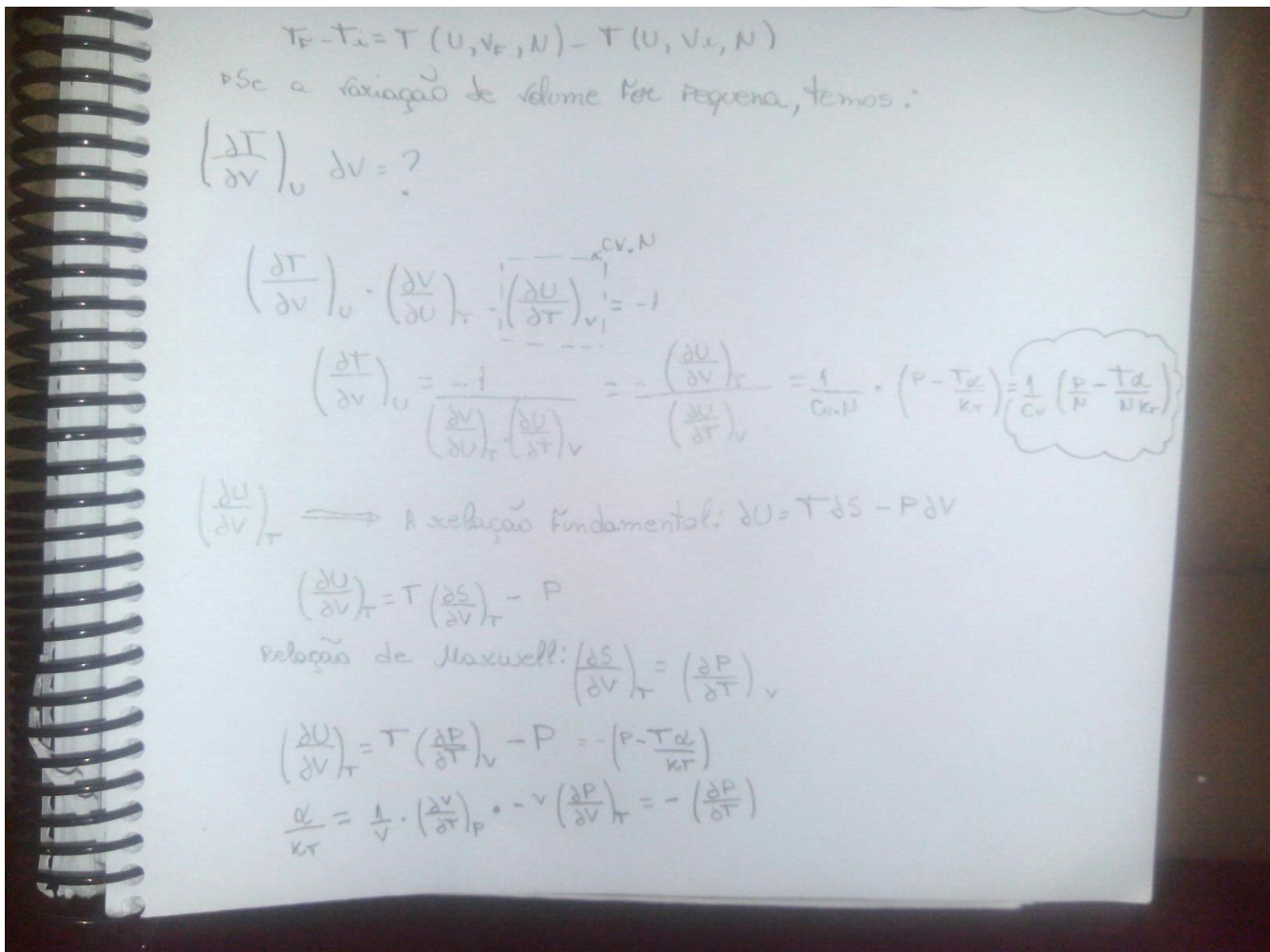
$$T_F - T_i = T(U, V_F, N) - T(U, V_i, N)$$

Se a variação de volume for pequena, temos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \delta V = ?$$

O gás parte de um estado V_i para V_F , sendo $V_F > V_i$. Quando a parede é removida, o gás se expande no vácuo, não efetuando ou sofrendo trabalho algum.

--- C_V, N



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:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U, N} dV$$

$$= \left(\frac{P}{Nc_v} - \frac{T\alpha}{Nc_v\kappa_T} \right) dV$$

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

Generalização: Sistemas Magnéticos

Para outros sistemas que não os sistemas simples, existe um paralelismo completo para o formalismo da transformação de Legendre, das relações de Maxwell, e da redução de derivadas pelo quadrado mnemônico.

A redefinição da energia interna não altera qualquer um dos formalismos da termodinâmica. Assim, podemos escrever

$$dU = T dS - P dV + B_e dI_B + \sum_1^r \mu_j dN_j$$

onde I_B é o componente de um paralelo a B_e .

O parâmetro extensivo descritivo das propriedades magnéticas de um sistema é I_B , o componente do momento magnético total paralelamente ao campo exterior. O parâmetro intensivo na representação de energia é B_e .

A equação fundamental de um sistema magnético é:

$$U = U(S, V, I_B, N_1, \dots, N_r)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I_B} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_r} = B_e$$

As transformações de Legendre em relação a **S**, **V** e **N**, simplesmente se mantem, mesmo com o momento magnético I_B como parâmetro. Assim, a entalpia é uma função de **S**, **P**, **I**, e **N**.

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

Uma transformação análoga pode ser feita em relação a coordenada magnética

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

e este potencial é uma função de **S**, **V**, **B_e**, e **N**. A condição de equilíbrio para um sistema em campo externo constante é que este potencial seja mínimo.

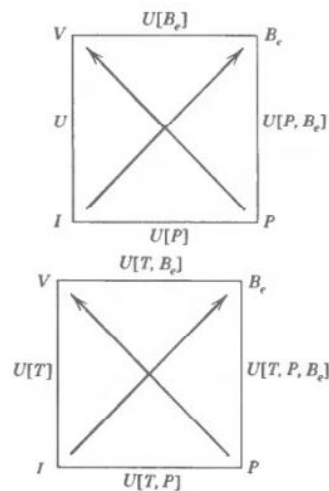
Vários outros potenciais resultam de várias transformações de Legendre, como representado nos quadrados mnemónicas. As relações de Maxwell e as relações entre potenciais podem ser lidos a partir destes quadrados de uma forma completamente simples.

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

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

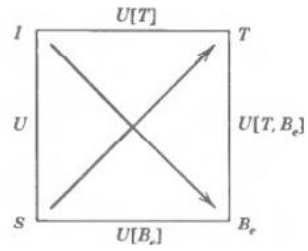
$$\left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial B_e}{\partial P} \right)_{T, I}$$

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



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

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



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