

Termodinâmica Avançada

Aula 3

James Moraes de Almeida



MINISTÉRIO DA
EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



Equação Fundamental da Termodinâmica

- Vamos voltar a equação fundamental da termodinâmica:

- $dU = TdS - pdV$

- Ela é uma derivada total, da função $U(S, V)$, portanto:

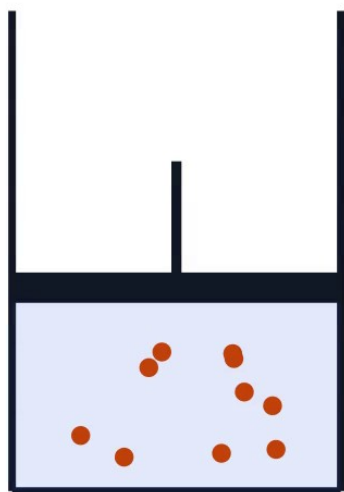
- $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV$

- Destas duas expressões, podemos inferir que:

- $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)$

- $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$

Equação Fundamental da Termodinâmica



$$N = 10$$

$$dU = TdS - pdV$$

vale enquanto N não muda

N não muda: o pistão é fechado

Equação Fundamental da Termodinâmica

Relação fundamental da termodinâmica:

Objetivo: isolar o diferencial dS .

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Equação Fundamental da Termodinâmica

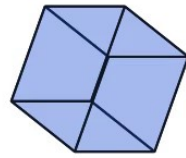
Da relação fundamental, invertida para a entropia:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

E a derivada total da função $S(U, V, N)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN$$

Extensividade



1 cubo

Extensivas

$$V = V$$

$$U = U$$

$$S = S$$

$$N = N$$

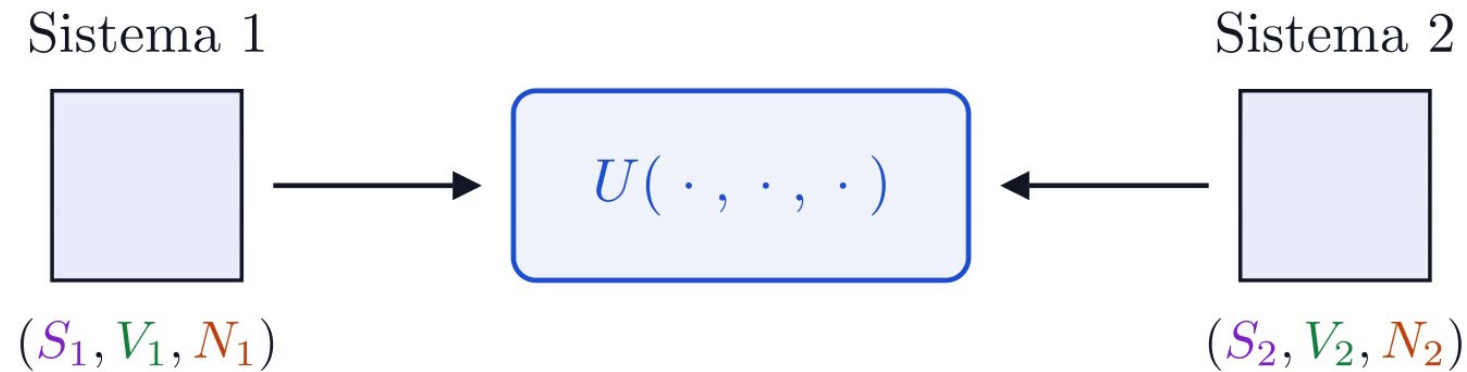
Campos

$$T = T$$

$$p = p$$

$$\mu = \mu$$

Extensividade



Existe UMA função U.

Os sistemas são dois pontos onde eu a avalio.

Extensividade

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

Isto vale para **TODO** λ .

$$\frac{d}{d\lambda} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{d}{d\lambda} [\lambda U(S, V, N)]$$

Relação de Gibbs–Duhem

A equação de Euler que acabamos de obter:

$$U = TS - pV + \mu N$$

Ela vale entre estados. Vamos diferenciá-la.

$$d(TS) = T dS + S dT$$

Grandezas molares

A identidade de homogeneidade:

λ é livre: posso escolher o valor que eu quiser.

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$$\lambda = \frac{1}{N}$$

Grandezas molares

Relação fundamental, e as grandezas molares:

$$U = Nu \quad S = Ns \quad V = Nv$$

$$d(Nu) = Td(Ns) - pd(Nv) + \mu dN$$

Trocando U , S e V pelas expressões molares.

Grandezas molares

- E a entropia molar:
 - $ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv$
- Agora é com vocês.
- Calcule a derivada total da entropia molar e encontre as relações termodinâmicas derivadas disto.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br



MINISTÉRIO DA
EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

