

## Capítulo 5

# Identidades Termodinâmicas

### 5.1 Consistência das equações de estado

#### Diferencial exato

Vimos que as equações de estado são equações deduzidas das relações fundamentais por meio de diferenciação dos potenciais termodinâmicos. Por essa razão, existe entre elas uma inter-relação que passamos a revelar. Considere as equações de estado

$$\frac{1}{T} = s_1(u, v) \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = s_2(u, v) \quad (5.1)$$

na representação da entropia. Como  $1/T = \partial s/\partial u$  e  $p/T = \partial s/\partial v$ , então

$$\frac{\partial s}{\partial u} = s_1(u, v) \quad \text{e} \quad \frac{\partial s}{\partial v} = s_2(u, v). \quad (5.2)$$

Tendo em vista que  $\partial^2 s/\partial v\partial u = \partial^2 s/\partial u\partial v$ , concluímos que

$$\frac{\partial}{\partial v} s_1(u, v) = \frac{\partial}{\partial u} s_2(u, v), \quad (5.3)$$

ou seja, as funções  $s_1(u, v)$  e  $s_2(u, v)$  e, portanto, as equações de estado (5.1) não podem ser arbitrárias. Elas devem obedecer a relação de consistência dada pela equação (5.3). Essa condição é equivalente a dizer que

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \quad (5.4)$$

é um diferencial exato.

Como exemplo, vamos imaginar que um dado sistema obedeça as equações de estado,

$$p = Tw(v) - q(v) \quad (5.5)$$

e

$$u = cT - r(v), \quad (5.6)$$

em que  $w(v)$ ,  $q(v)$  e  $r(v)$  são funções de  $v$ , somente, e  $c$  é uma constante. A partir da equação (5.6), temos

$$\frac{1}{T} = \frac{c}{u + r(v)} = s_1(u, v). \quad (5.7)$$

A partir da equação (5.5) e usando a equação (5.7), obtemos

$$\frac{p}{T} = w(v) - q(v) \frac{c}{u + r(v)} = s_2(u, v). \quad (5.8)$$

Usando agora a equação de consistência (5.3), chegamos ao resultado

$$q(v) = -r'(v), \quad (5.9)$$

que diz que as funções  $q(v)$  e  $r(v)$  não podem ser arbitrárias. Para um gás de van der Waals,  $w = R/(v - b)$  e  $r = a/v$ , de modo que devemos ter  $q = a/v^2$ .

### Relações de Maxwell

Considere os potenciais  $U$ ,  $F$ ,  $H$  e  $G$  e seus diferenciais

$$dU = TdS - pdV, \quad (5.10)$$

$$dF = -SdT - pdV, \quad (5.11)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (5.12)$$

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (5.13)$$

Sendo todos os diferenciais exatos então

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (5.15)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (5.16)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (5.17)$$

que constituem as relações de Maxwell.

As relações de Maxwell são úteis, por exemplo, quando se deseja obter informações sobre a entropia a partir da equação de estado  $p(T, V)$ . A segunda relação de Maxwell acima diz que a variação isotérmica da entropia com o volume é igual ao incremento isocórico da pressão com a temperatura. Essas relações também são úteis para se obter outras identidades termodinâmicas.

## 5.2 Identidades

### Identidades envolvendo derivadas

Na manipulação de derivadas termodinâmicas é indispensável o uso de determinadas identidades matemáticas, que passamos a demonstrar. Considere cinco variáveis genéricas  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $U$ , e  $W$ , suponha que  $X(Y, Z)$  seja função de  $Y$  e  $Z$  e que  $Y(U, W)$  e  $Z(U, W)$  sejam funções de  $U$  e  $W$ . Então, pela regra da cadeia,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial U}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial U}\right)_W. \quad (5.18)$$

1) Para o caso em que  $U = Y$ , temos

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_W. \quad (5.19)$$

2) Para o caso em que  $W = Z$ , temos

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial U}\right)_Z. \quad (5.20)$$

3) Para  $W = X$  e  $U = Y$ , temos

$$0 = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \quad (5.21)$$

ou

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X = -\frac{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z}{\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y}. \quad (5.22)$$

4) Para  $U = X$  e  $W = Z$ , temos

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = 1 \quad (5.23)$$

ou

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z}. \quad (5.24)$$

### Relação entre as capacidades térmicas

Como exemplo do uso dessas igualdades, vemos que, a partir de (5.22),

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (5.25)$$

Outro exemplo pode ser obtido a partir de (5.19). Dessa equação,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (5.26)$$

ou, pela relação de Maxwell (5.15),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.27)$$

Usando as definições dos coeficientes termodinâmicos e o resultado (5.25) para  $(\partial p/\partial T)_V$ , obtemos

$$C_p = C_v + TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \quad (5.28)$$

que dá a relação entre as capacidades térmicas.

Essa relação, que é uma das mais conhecidas da termodinâmica, é útil na determinação de  $C_v$  para sólidos e líquidos pois nesses casos é muito difícil fazer medidas de grandezas definidas a volume constante. É mais conveniente fazer medidas de grandezas definidas à pressão constante, como é o caso das grandezas  $C_p$  e  $\alpha$ . Como o segundo termo à direita da equação (5.28) nunca é negativo, concluímos que a capacidade térmica a pressão constante é sempre maior ou igual à capacidade térmica a volume constante,  $C_p \geq C_v$ .

Uma outra relação particularmente útil se obtém a partir de (5.22). A partir dela,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}. \quad (5.29)$$

Usando a relação (5.20), podemos escrever o numerador e o denominador nas formas

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{T}{C_p} \quad (5.30)$$

e

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{T}{C_v}, \quad (5.31)$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p C_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V C_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{C_v}{C_p}, \quad (5.32)$$

em que usamos de novo a relação (5.22). A partir das definições das compressibilidades, obtemos

$$\kappa_s = \kappa_T \frac{C_v}{C_p}. \quad (5.33)$$

A razão  $\kappa_s/\kappa_T$  entre as compressibilidades é portanto igual à razão  $C_v/C_p$  entre as capacidades térmicas.

### Redução de derivadas

Um sistema termodinâmico pode ser descrito de várias maneiras, de acordo com a representação que tenhamos escolhido. Essa variedade de descrições nos leva a um grande número de resultados equivalentes, os quais podem ser revelados pelas identidades termodinâmicas apresentadas acima. Em

geral, essas identidades envolvem as derivadas de variáveis termodinâmicas. Para alcançar identidades de uma maneira sistemática, apresentamos um esquema para reduzir uma determinada derivada em termos de outras previamente escolhidas. No esquema que apresentamos a seguir, escolhemos as seguintes grandezas: a capacidade térmica a pressão constante, o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica, dadas por

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (5.34)$$

respectivamente.

Notar que as expressões derivadas anteriormente para as capacidades térmicas e para as compressibilidades estão dentro desse esquema. De fato, a partir de (5.28) temos

$$C_v = C_p - TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \quad (5.35)$$

que substituído em (5.33) dá

$$\kappa_s = \kappa_T - TV \frac{\alpha^2}{C_p}. \quad (5.36)$$

As regras para a redução de derivadas são as seguintes.

1) Trazer os potenciais termodinâmicos  $U$ ,  $F$ ,  $H$  e  $G$  para o numerador, usando as identidades (5.22) ou (5.24) e, em seguida, eliminá-los, usando as identidades (5.10), (5.11), (5.12) e (5.13).

2) Trazer a entropia para o numerador, usando as identidades (5.22) ou (5.24) e, em seguida eliminá-la, usando as relações de Maxwell (5.15) e (5.17) ou através das definições das capacidades térmicas  $C_p$  ou  $C_v$ . Caso essas duas alternativas não sejam apropriadas, usar as identidades

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (5.37)$$

ou

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \quad (5.38)$$

3) As derivadas restantes são do tipo  $(\partial X/\partial Y)_Z$  em que  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são, ou  $V$ , ou  $p$ , ou  $T$ . Portanto elas podem ser eliminada trazendo o volume para o numerador e usando a definição de  $\alpha$  e  $\kappa_T$ .

## 5.3 Aplicações

### Compressão

Vamos examinar dois tipos de compressão: a isotérmica e a adiabática. Numa compressão isotérmica estamos interessados em determinar o calor cedido  $Q = -T\Delta S$  quando a pressão aumenta de uma quantidade  $\Delta p$ . A grandeza apropriada é, pois,

$$-T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (5.39)$$

Usando as regras acima,

$$-T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = TV\alpha. \quad (5.40)$$

Numa compressão adiabática estamos interessados em determinar a variação da temperatura  $\Delta T$  quando a pressão aumenta de uma quantidade  $\Delta p$ . A grandeza apropriada é, pois,

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S. \quad (5.41)$$

Usando as regras acima,

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p} = \frac{TV\alpha}{C_p}. \quad (5.42)$$

### Expansão livre

Numa expansão livre a energia interna é constante e o volume do sistema aumenta. Se desejarmos determinar se há uma variação  $\Delta T$  da temperatura com a variação do volume  $\Delta V$ , é apropriado calcular a razão  $(\Delta T/\Delta V)$  mantendo a energia constante, ou seja, calcular

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U. \quad (5.43)$$

Usando o esquema de redução de variáveis, partimos da identidade (5.22) para obter

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}. \quad (5.44)$$

Em seguida, usamos a regra da cadeia e a identidade (5.10) para obter

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (5.45)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (5.46)$$

Para eliminar a entropia, usamos a relação de Maxwell (5.15) na primeira e a definição de  $C_v$  na segunda equação, obtendo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.47)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v. \quad (5.48)$$

Finalmente, usamos a identidade (5.22) na primeira para obter

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p. \quad (5.49)$$

Assim,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_v} \left(p - T \frac{\alpha}{\kappa_T}\right). \quad (5.50)$$

É importante notar que, para um gás ideal,  $\alpha = 1/T$  e  $\kappa_T = 1/p$ , que acarretam  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  e  $(\partial T/\partial V)_U = 0$ . Desses resultados, concluímos que a energia interna de um gás ideal não depende do volume, mas apenas da temperatura ou, equivalentemente, que não há variação de temperatura na expansão livre de um gás ideal.

### Processo de Joule-Thomson

Num processo de Joule-Thomson, um gás é forçado a passar por uma parede porosa de tal forma que a entalpia do gás se mantém inalterada. A diferença de pressão dos dois lados da parede é  $\Delta p$ . Deseja-se saber qual a variação da temperatura  $\Delta T$ . Para pequenas variações da pressão, a variação da temperatura é  $\Delta T = \mu_{JT} \Delta p$  em que  $\mu_{JT}$  é o coeficiente de Joule-Thomson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H. \quad (5.51)$$



A partir da identidade (5.22),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}. \quad (5.52)$$

Utilizando a regra da cadeia e a identidade (5.12), obtemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (5.53)$$

e

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (5.54)$$

Usando relação de Maxwell (5.17) na primeira equação e a definição de  $C_p$  na segunda, então

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -TV\alpha + V \quad (5.55)$$

e

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p. \quad (5.56)$$

Logo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1). \quad (5.57)$$

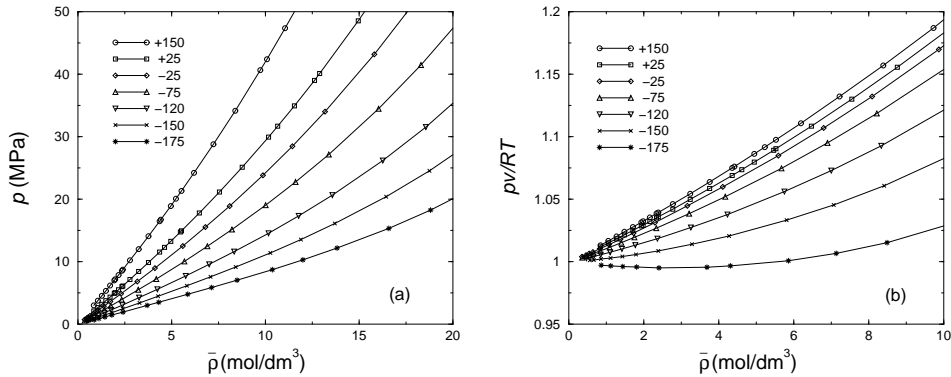
Para um gás ideal  $\alpha = 1/T$ , de modo que  $(\partial H/\partial p)_T = 0$  e  $(\partial T/\partial p)_H = 0$ . Desses resultados concluímos que a entalpia de um gás ideal não depende da pressão, mas apenas da temperatura ou, equivalentemente, que não há variação da temperatura de um gás ideal submetido a um processo de Joule-Thompson.

## 5.4 Propriedades dos gases

### Expansão virial

Para densidades suficientemente baixas, os gases possuem o comportamento ideal  $pV = NRT$  que escrevemos como

$$p = RT \bar{p}, \quad (5.58)$$



**Figura 5.1:** Isothermas do hidrogênio obtidas experimentalmente por Michels et al. (1959) para várias temperaturas entre  $-175$  °C e  $150$  °C. (a) Pressão  $p$  versus número de moles por unidade de volume  $\bar{\rho}$ . (b) Fator de compressibilidade  $Z = pv/RT$  versus  $\bar{\rho}$ .

em que  $\bar{\rho} = N/V$  é o número de moles por unidade de volume. O gráfico apresentado na figura 5.1a mostra a pressão do hidrogênio como função da densidade para várias temperaturas. Para baixas densidades vê-se que de fato  $p$  é proporcional a  $\bar{\rho}$  e portanto o hidrogênio se comporta nesse regime como gás ideal. Entretanto, desvios desse comportamento podem ser observados na mesma figura, caso a densidade não seja suficientemente pequena.

Para examinar os desvios do comportamento ideal é conveniente colocar num gráfico o fator de compressibilidade  $Z = p/RT \bar{\rho} = pv/RT$  como função de  $\bar{\rho}$ , em que  $v = V/N = 1/\bar{\rho}$  é o volume molar. A figura 5.1b mostra tal gráfico para o hidrogênio. Vê-se que  $Z$  se desvia do valor  $Z = 1$ , válido para um gás ideal. Podemos representar o comportamento do fator de compressibilidade  $Z$  pela expressão

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B_2\bar{\rho} + B_3\bar{\rho}^2 + \dots, \quad (5.59)$$

denominada expansão virial. Os coeficientes viriais  $B_2, B_3, \dots$ , dependem apenas da temperatura.

A equação (5.59) pode descrever o comportamento geral dos gases, desde que a expansão contenha um número suficiente de termos. Alternativamente, é possível descrever o comportamento geral por meio de equações

de estado aproximadas tais como a equação de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (5.60)$$

a equação de Dieterici

$$p(v - b) = RTe^{-a/RTv}, \quad (5.61)$$

e a equação de Berthelot

$$\left(p + \frac{a}{v^2T}\right)(v - b) = RT. \quad (5.62)$$

Essas equações de estado, diferentemente da expansão virial, são capazes de descrever a fase líquida, além da fase gasosa, e a transição de fase entre elas.

### Medida da compressibilidade

Uma experiência para a medida da compressibilidade dos gases é feita da seguinte maneira. Consideramos um recipiente de paredes adiabáticas, em forma de garrafa, que encerra o gás cuja compressibilidade desejamos medir. No gargalo da garrafa, que possui forma cilíndrica, há um pequeno objeto de massa  $m$  que pode se mover sem atrito. O peso do objeto é tal que ele se encontra na posição de equilíbrio quando o volume do gás é  $V_0$  e a pressão do gás é  $p_0$ . O objeto é então deslocado de sua posição de equilíbrio e passa a oscilar com uma determinada frequência angular  $\omega$ . A equação de movimento do objeto é dada por

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = (p - p_0)A, \quad (5.63)$$

em que  $A$  é a área da seção reta do gargalo da garrafa. A pressão no ponto de equilíbrio  $p_0$  é igual à pressão devido ao peso do objeto somada à pressão do ar atmosférico  $p_{\text{atm}}$ , isto é,  $p_0 = p_{\text{atm}} + mg/A$ , em que  $g$  é a aceleração da gravidade. Estamos supondo que o ponto de equilíbrio ocorra em  $x = 0$ , de modo que o volume depende de  $x$  como  $V = V_0 + Ax$ .

Supondo que as oscilações sejam adiabáticas, a pressão e o volume estão ligados por uma adiabática, de modo que, para pequenas oscilações, isto é, para pequenas variações de volume,

$$\frac{p - p_0}{V - V_0} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{V_0\kappa_s}, \quad (5.64)$$

e portanto

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad (5.65)$$

em que a constante  $k$  é dada por

$$k = \frac{A^2}{\kappa_s V_0}. \quad (5.66)$$

Mas a frequência angular  $\omega$  de oscilação está ligada à constante  $k$  por  $\omega = \sqrt{k/m}$ , da qual obtemos

$$\omega = \sqrt{\frac{A^2}{\kappa_s V_0 m}}. \quad (5.67)$$

Portanto, medindo a frequência angular  $\omega$ , conhecendo as dimensões da garrafa, isto é, o volume  $V_0$  e a área  $A$ , e a massa  $m$  do objeto, podemos determinar a compressibilidade adiabática.

Se conhecermos a compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  de forma independente, então essa experiência permite determinar a razão entre as capacidades térmicas  $\gamma = C_p/C_v$ , pois, de acordo com (5.33),  $\kappa_s = \kappa_T/\gamma$ . Por exemplo, se o gás puder ser considerado ideal  $\kappa_T = 1/p_0$ .

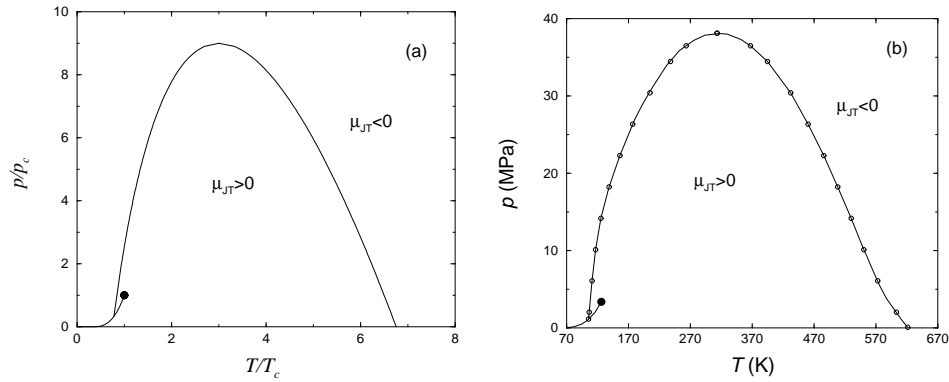
A velocidade do som  $v_{\text{som}}$  num gás está relacionada com a compressibilidade do gás de acordo com

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \kappa_T}}, \quad (5.68)$$

em que  $\rho$  é a densidade do gás, relacionada com  $\bar{\rho}$  por  $\rho = M\bar{\rho}$  e  $M$  é massa molar do gás. A segunda igualdade é obtida por meio da relação  $\kappa_s = \kappa_T/\gamma$ . Se conhecermos a compressibilidade adiabática, ou se conhecermos a compressibilidade isotérmica e  $\gamma$ , podemos determinar a velocidade do som. Se o gás puder ser considerado ideal, então  $\rho \kappa_T = M\bar{\rho}/p = M/RT$  e portanto

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}. \quad (5.69)$$

Considerando o ar atmosférico como um gás ideal, podemos usar a fórmula (5.69) para obter a velocidade do som. Para condições normais de pressão e temperatura, isto é, pressão de 1 atm e temperatura de 0 °C, os valores experimentais são  $\rho = 1,293 \text{ kg/m}^3$  e  $\gamma = 1,403$ . Com esses dados encontramos  $v_{\text{som}} = 331,6 \text{ m/s}$ . Para comparação, o valor da velocidade do som no ar atmosférico medida de forma direta é  $v_{\text{som}} = 331,5 \text{ m/s}$ .



**Figura 5.2:** (a) Curva de inversão para um fluido de van der Waals de acordo com a equação (5.72). (b) Curva de inversão para o nitrogênio de acordo com Roebuck e Osterberg (1935). Em ambos os gráficos, a curva grossa representa a linha de coexistência líquido-vapor e o círculo cheio, o ponto crítico.

### Curva de inversão

Uma forma de obtenção de baixas temperaturas é através do processo de Joule-Thomson. Para que o gás que atravessa a parede tenha sua temperatura diminuída, é necessário que o coeficiente de Joule-Thomson  $\mu_{JT}$  seja positivo pois a pressão do gás necessariamente decresce. Para um determinado gás, podemos demarcar no diagrama p-T a região para a qual  $\mu_{JT} > 0$ , que é a região útil para o resfriamento através do processo de Joule-Thomson. Essa região é delimitada pela curva  $\mu_{JT} = 0$ , denominada curva de inversão.

Vamos determinar essa curva para um fluido que obedece a equação de van der Waals (5.60). De acordo com o resultado (5.57), a curva de inversão é dada por  $T = 1/\alpha$ , ou seja, por

$$T = v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p. \quad (5.70)$$

Determinando-se a derivada  $\partial T/\partial v$  a partir da equação (5.60) e substituindo na equação da curva de inversão, chega-se ao resultado

$$\frac{RTb}{2a} = \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2. \quad (5.71)$$

Resolvendo para  $v$  e substituindo em (5.60), obtemos a curva de inversão no diagrama p-T, que é dada por

$$p = \frac{a}{b^2} \left( 1 - \sqrt{\frac{bRT}{2a}} \right) \left( 3\sqrt{\frac{bRT}{2a}} - 1 \right). \quad (5.72)$$

A figura 5.2 mostra a curva de inversão, de acordo com essa equação, bem como a curva de inversão do nitrogênio, obtida experimentalmente. Vê-se que a curva de inversão atinge a linha de coexistência líquido-vapor. Veremos mais adiante que a equação de van der Waals prevê de fato uma linha de coexistência líquido vapor e um ponto crítico, mostrados na figura 5.2a. A temperatura crítica  $T_c$  e pressão crítica  $p_c$  estão relacionados aos parâmetros  $a$  e  $b$  por  $T_c = 8a/27bR$  e  $p_c = a/27b^2$ .

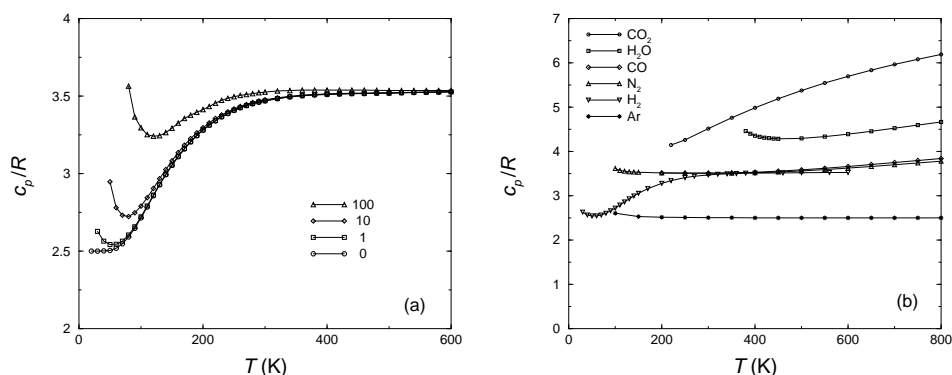
### Capacidade térmica molar

A capacidade térmica molar dos gases ideais, isto é, daqueles que obedecem a equação de estado  $pv = RT$ , depende apenas da temperatura. De fato, a partir da equação (5.47) vemos que para um gás ideal  $(\partial u/\partial v)_T = 0$  e, portanto, a energia interna molar  $u$  é independente de  $v$ . Como a entalpia molar  $h = u + pv = u + RT$ , então  $h$  também é independente de  $v$ . Portanto, as capacidades térmicas molares isocórica  $c_v = (\partial u/\partial T)_v$  e isobárica  $c_p = (\partial h/\partial T)_p$ , dependem apenas de  $T$ . Além disso, tendo em vista que  $h = u + RT$  então  $c_p = c_v + R$ . A figura 5.3a mostra  $c_p$  do hidrogênio como função da temperatura, para várias pressões. Podemos notar que, para baixas pressões e temperatura não muito baixas,  $c_p$  é independente da pressão, ou seja,  $c_p$  depende apenas da temperatura.

A figura 5.3b mostra  $c_p$  de diversos gases que possuem comportamento próximo do comportamento ideal. Admitimos para esses gases que  $c_v$  seja a soma de três parcelas

$$c_v = c_{\text{trans}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}} \quad (5.73)$$

correspondentes aos movimentos de translação, rotação e vibração das moléculas. De acordo com a equipartição da energia,  $c_{\text{trans}} = (3/2)R$ . A parte rotacional vale  $c_{\text{rot}} = R$  para gases diatômicos e  $c_{\text{rot}} = (3/2)R$  para gases poliatômicos. Portanto, para gases monoatômicos que possuem apenas graus de liberdade translacionais,  $c_v = (3/2)R$  e  $c_p = (5/2)R$  como se vê na figura 5.3b para o argônio.



**Figura 5.3:** Capacidade térmica isobárica molar como função da temperatura (a) do hidrogênio para as pressões indicadas em atmosferas e (b) de diversos gases à pressão de 1 atm. Fonte: TT.

Para os gases diatômicos,  $c_v = (5/2)R$  e  $c_p = (7/2)R$  como se vê na figura 5.3b para nitrogênio e aproximadamente para o monóxido de carbono. O hidrogênio possui o mesmo comportamento, desde que a temperatura não seja baixa. Nesse regime, o hidrogênio se comporta como se fosse monoatômico. O comportamento de  $c_{\text{vib}}$  com a temperatura é mais complicado e será objeto de estudo no próximo capítulo.

## Exercícios

1. Mostre que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

Use essa identidade para mostrar que, para um fluido que segue as equações de estado do tipo

$$p(T, v) = Tw(v) - q(v) \quad \text{e} \quad u(T, v) = cT - r(v).$$

em que  $w(v)$ ,  $q(v)$  e  $r(v)$  dependem somente de  $v$ , as funções  $q(v)$  e  $r(v)$  estão relacionadas por

$$r'(v) = -q(v).$$

Determine  $r(v)$  para o gás de van der Waals para o qual  $w = R/(v - b)$  e  $q(v) = a/v^2$ ,

2. Reduzir as seguintes derivadas a expressões que contenham  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  e  $C_p$ .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S.$$

3. Demonstre as seguintes expressões para capacidade térmica  $C_{VN} = T(\partial S/\partial T)_{VN} = (\partial U/\partial T)_{VN}$  a volume constante (e número de moles constante)

$$C_{VN} = C_{V\mu} - T \frac{(\partial N/\partial T)_{V\mu}^2}{(\partial N/\partial \mu)_{VT}},$$

em que  $C_{V\mu} = T(\partial S/\partial T)_{V\mu}$  é a capacidade térmica a volume constante mas potencial químico constante, e

$$C_{VN} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V\mu} - \left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{VT} \frac{(\partial N/\partial T)_{V\mu}}{(\partial N/\partial \mu)_{VT}},$$

Essas expressões permitem obter  $C_{VN}$  a partir de  $S$ ,  $U$  e  $N$  como funções de  $T$ ,  $V$  e  $\mu$ .

4. Mostre que a energia interna dos gases que obedecem as equações de van der Waals, de Dieterici e de Berthelot depende do volume, além da temperatura. Mostre que isso também é válido para a expansão virial, desde que os coeficientes viriais não sejam independentes da temperatura.

5. Determine o segundo coeficiente virial  $B_2$  correspondente a equação de estado de van der Waals, de Dieterici e de Berthelot.

## Referências

1. J. R. Roebuck and H. Osterberg, Phys. Rev. **48**, 450 (1935).
2. A. Michels, W. de Graaff, T. Wassenaar, J. M. H. Levelt, and P. Louwerse, Physica **25**, 25 (1959).