

## 14 - Equações de estado para fluidos

- 1-A equação de estado de van der Waals.
- 2-A equação de estado  $p(v - b) = RT$ .
- 3-A equação de estado  $pv = RT(1 + B/v)$ .
- 4-A equação de estado de Dieterici.
- 5-A equação de estado de van der Waals modificada (ou de Berthelot).
- 6-A equação de estado de Beattie-Bridgman.
- 7-A equação de estado  $pv = RT(1 + B/v + C/v^2)$ .
- 8-A equação de estado  $pv = RT(1 + B/v + C/v^2 + D/v^3)$ .
- 9-A equação de estado de Redlich-Kwong.
- 10-A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong.
- 11-A equação de estado de Clausius de três parâmetros.
- 12-A equação de estado cúbica geral.
- 13-A equação de estado  $pv = RT + B'p$
- 14-A equação de estado  $pv = RT + B'p + C'p^2$
- 15-A equação de estado  $pv = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3$
- 16-A equação de estado de Benedict-Webb-Rubin.
- 17-A equação de estado para radiação de corpo negro.

## 1 A equação de estado de van der Waals

A equação de estado de van der Waals é dada por

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1)$$

em que  $a$  e  $b$  são constantes empíricas, características para cada substância.

Calculando as derivadas necessárias temos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{v - b} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= -\frac{R(v - b)v^3}{2a(v - b)^2 - RTv^3}. \end{aligned} \quad (2)$$

Podemos verificar que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

como deve ser.

**A expansividade volumétrica  $\beta$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

Com a derivada calculada anteriormente obtemos

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}. \quad (4)$$

Notemos que  $\beta$  é dado como uma função de  $T$  e  $v$ .

**A compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

A compressibilidade isotérmica é dada por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (5)$$

Com a derivada calculada anteriormente obtemos

$$\kappa = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}. \quad (6)$$

Notemos que  $\kappa$  é dado como uma função de  $T$  e  $v$ .

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \frac{R}{v-b} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

como deve ser.

**A energia interna**

Vamos calcular a energia interna como uma função de  $T$  e  $v$ . Neste caso podemos escrever

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

Calculamos  $(\partial u/\partial v)_T$  a partir da primeira equação da energia,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (7)$$

Calculando  $(\partial p/\partial T)_v$  a partir da equação de estado e substituindo na expressão acima temos

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}.$$

Assim,

$$du = c_V dT + \frac{a}{v^2} dv,$$

pois

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = c_V. \quad (8)$$

Considerando  $c_V$  constante e integrando a expressão acima para  $du$  chegamos a

$$u = c_V T - \frac{a}{v} + u_0, \quad (9)$$

em que  $u_0$  é uma constante de integração. Notemos que escrevemos  $u$  como uma função de  $T$  e  $v$ .

### Os calores específicos

Supomos  $c_V$  constante. Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}. \quad (10)$$

Obtemos

$$c_p = c_V + \frac{R^2 T v^3}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}. \quad (11)$$

Definindo,

$$(c_p)_0 = \lim_{v \rightarrow \infty} c_p, \quad (12)$$

temos,

$$(c_p)_0 = c_V + R, \quad (13)$$

como esperado.

### A entropia

Vamos calcular a entropia a partir da primeira equação  $Tds$ ,

$$Tds = c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv. \quad (14)$$

Calculando  $(\partial p/\partial T)_V$  a partir da equação de estado, substituindo na expressão acima e dividindo por  $T$ , obtemos

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v-b}.$$

A equação acima pode ser integrada, considerando  $c_V$  constante. O resultado é

$$s = c_V \ln T + R \ln(v-b) + s_0, \quad (15)$$

em que  $s_0$  é uma constante de integração. Notemos que obtivemos  $s$  como uma função de  $T$  e  $v$ .

### **A entalpia**

A entalpia pode ser calculada a partir da relação

$$h = u + pv. \quad (16)$$

O resultado é

$$h = c_V T - \frac{2a}{v} + \frac{RTv}{v-b} + u_0. \quad (17)$$

Notemos que obtivemos  $h$  como uma função de  $T$  e  $v$ .

### **A energia livre de Helmholtz**

Com a energia interna e a entropia podemos calcular a energia livre de Helmholtz, dada por

$$f = u - Ts. \quad (18)$$

Obtemos

$$f = c_V T(1 - \ln T) - \frac{a}{v} - RT \ln(v-b) - Ts_0 + u_0. \quad (19)$$

Notemos que obtivemos  $f$  como uma função de  $T$  e  $v$ .

### **A energia livre de Gibbs**

Com a entalpia e a entropia podemos calcular a energia livre de Gibbs, dada por

$$g = h - Ts. \quad (20)$$

Obtemos

$$g = c_V T(1 - \ln T) - \frac{2a}{v} + \frac{RTv}{v-b} - RT \ln(v-b) - Ts_0 + u_0. \quad (21)$$

Notemos que obtivemos  $g$  como uma função de  $T$  e  $v$ .

### Processos adiabáticos

Podemos obter a equação para um processo reversível adiabático a partir da expressão para a entropia. Fazendo  $s = c \equiv \text{constante}$  temos

$$\begin{aligned} c_V \ln T + R \ln(v - b) &= c'', \\ \ln T^{c_V} + \ln(v - b)^R &= c'', \\ \ln[T^{c_V} (v - b)^R] &= c'', \\ T^{c_V} (v - b)^R &= e^{c''} \equiv c', \\ T(v - b)^{R/c_V} &= c'^{1/c_V} \equiv c. \end{aligned}$$

Portanto, no diagrama  $TV$  a equação para um processo adiabático a partir da equação de van der Waals é

$$T(v - b)^{R/c_V} = c, \quad (22)$$

em que  $c$  é uma constante.

Em termos de  $p$  e  $v$  temos, eliminando a temperatura na equação acima,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b)^{1+R/c_V} = Rc \equiv c', \quad (23)$$

em que  $c'$  é uma nova constante.

### O ponto crítico

A equação de van der Waals é a equação de estado mais simples a apresentar uma transição de fase, sendo bastante utilizada para representar a coexistência das fases de líquido e vapor para diversas substâncias. De fato, podemos verificar que a equação acima apresenta um ponto crítico, definido pelas equações

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Abaixo da temperatura crítica  $T_c$  temos a coexistência de duas fases, líquido e vapor.

O ponto crítico para a equação de estado de van der Waals é dado por

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (25)$$

Das equações acima temos,

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (26)$$

### Variáveis adimensionais

As funções termodinâmicas acima podem ser escritas em termos de variáveis adimensionais, de modo a facilitar o trabalho numérico e a construção de gráficos. Definimos, portanto,

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}. \quad (27)$$

A pressão pode ser escrita na forma

$$\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v} - 1} - \frac{3}{\bar{v}^2}. \quad (28)$$

Podemos agora construir o gráfico das isotermas. Escolhemos  $a = 1$ ,  $b = 10^{-3}$ . Para esses valores temos  $T_c = 35,638$ ,  $v_c = 0,003$   $p_c = 3 \times 10^4$ . Consideramos unidades SI. A pressão para algumas temperaturas é mostrada na figura 1.

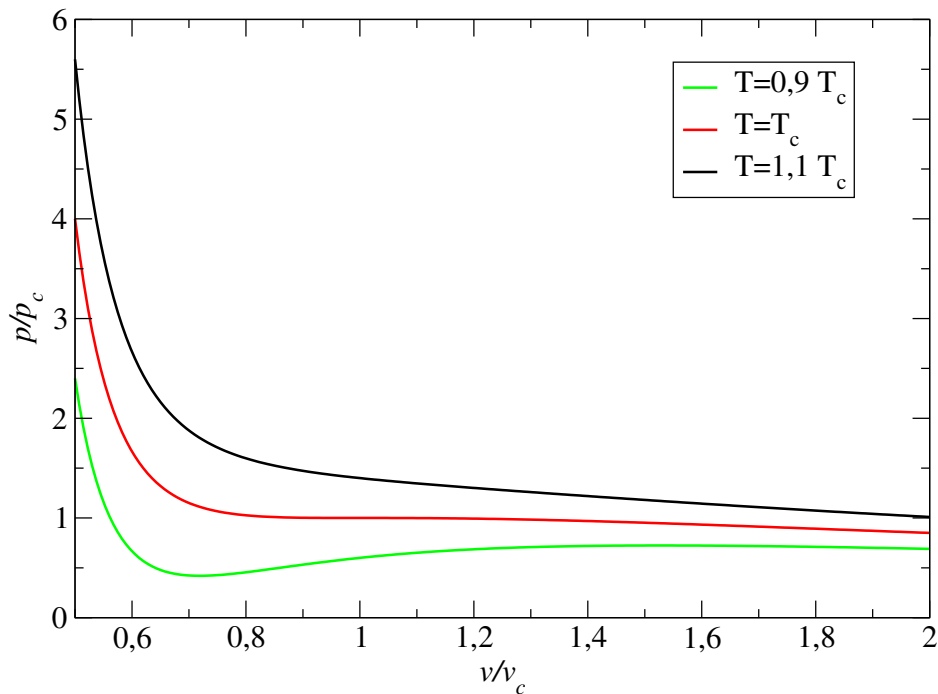


Fig. 1. Isotermas para a equação de estado de van der Waals, para três temperaturas.

A expansividade volumétrica é mostrada na figura 2, para duas temperaturas. A compressibilidade isotérmica é mostrada na figura 3. A figura 4 mostra  $c_p - c_v$ .

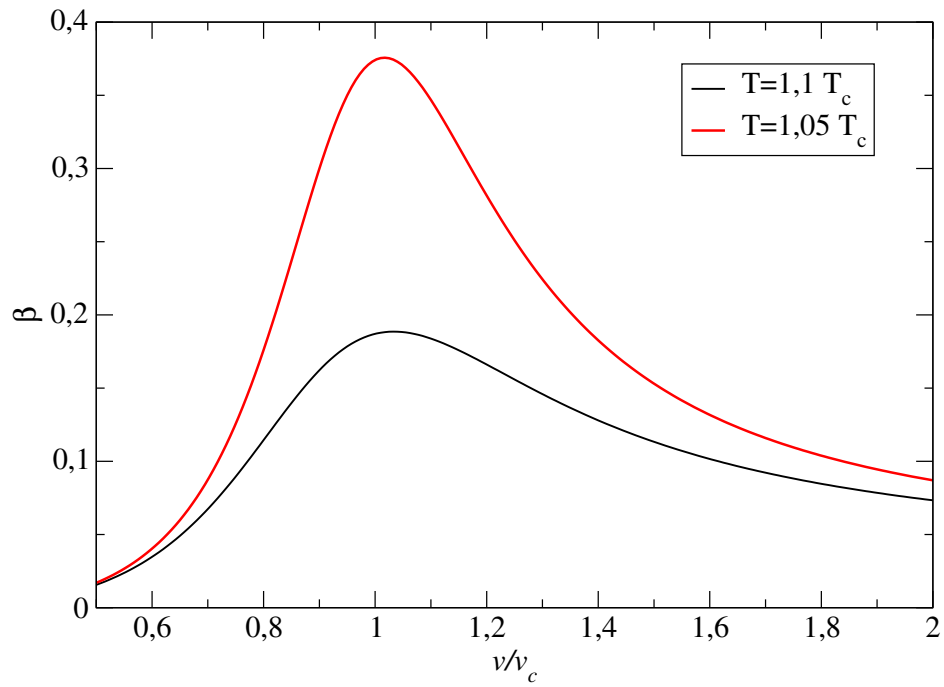


Fig. 2. A expansividade volumétrica  $\beta$  para a equação de estado de van der Waals, para duas temperaturas.

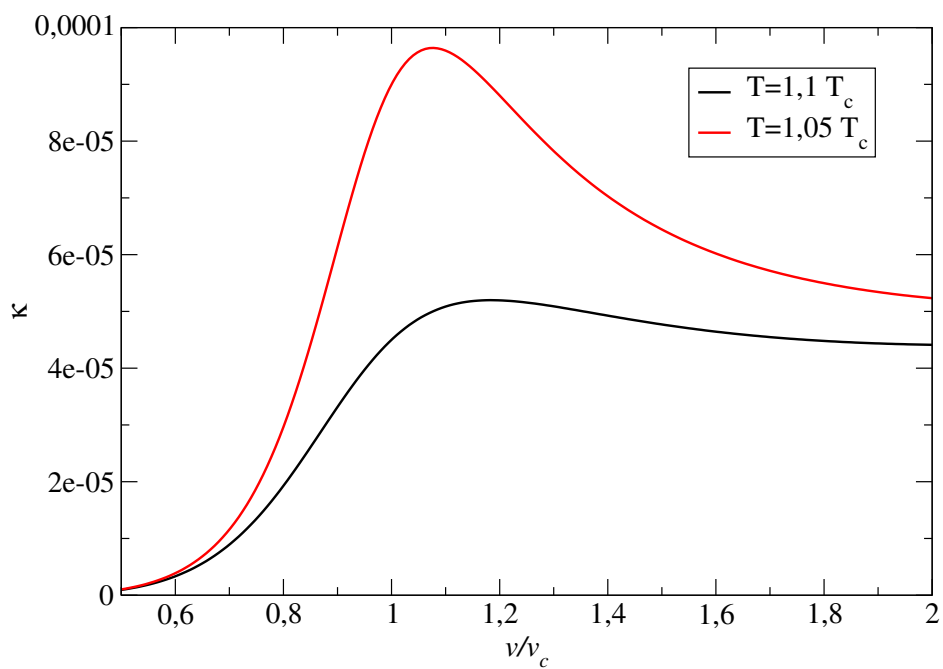


Fig. 3. A compressibilidade isotérmica  $\kappa$  para a equação de estado de van der Waals, para duas temperaturas.

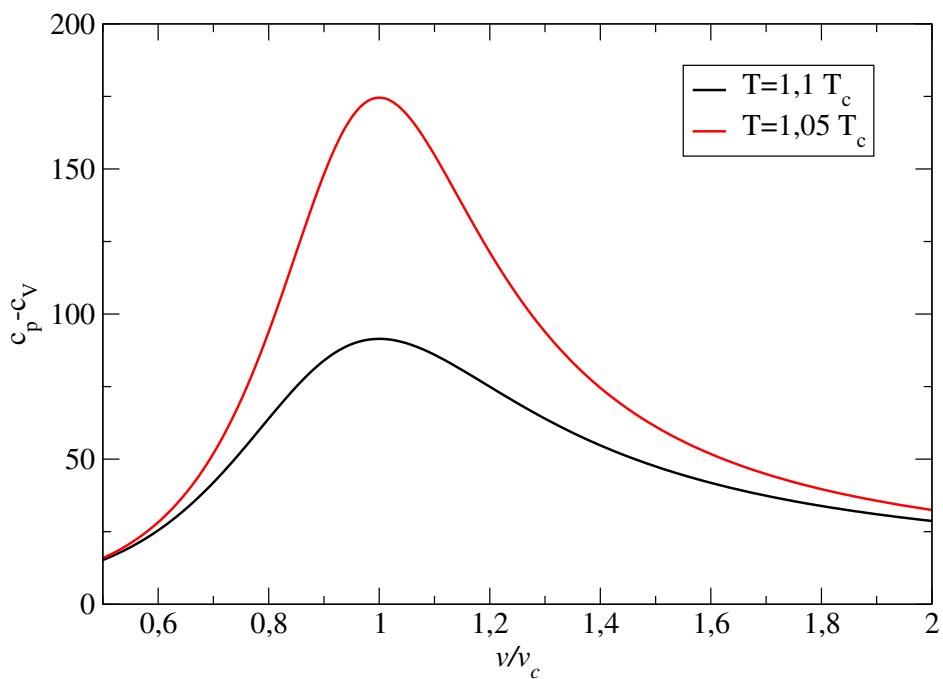


Fig. 4. A diferença  $c_p - c_v$  para a equação de estado de van der Waals, para duas temperaturas.



### O coeficiente de Joule-Kelvin

Vamos calcular o coeficiente de Joule-Kelvin, definido por

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h. \quad (29)$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p}(\beta T - 1). \quad (30)$$

A curva de inversão é dada por  $\mu = 0$ . Supondo  $c_V/R = 3/2$ , podemos fazer o gráfico das isentálpicas e da curva de inversão, no diagrama  $(T_r, p_r)$ . A figura 5 mostra as isentálpicas para vários valores de  $h_r$ , bem como a curva de inversão, em que  $\mu = 0$ .

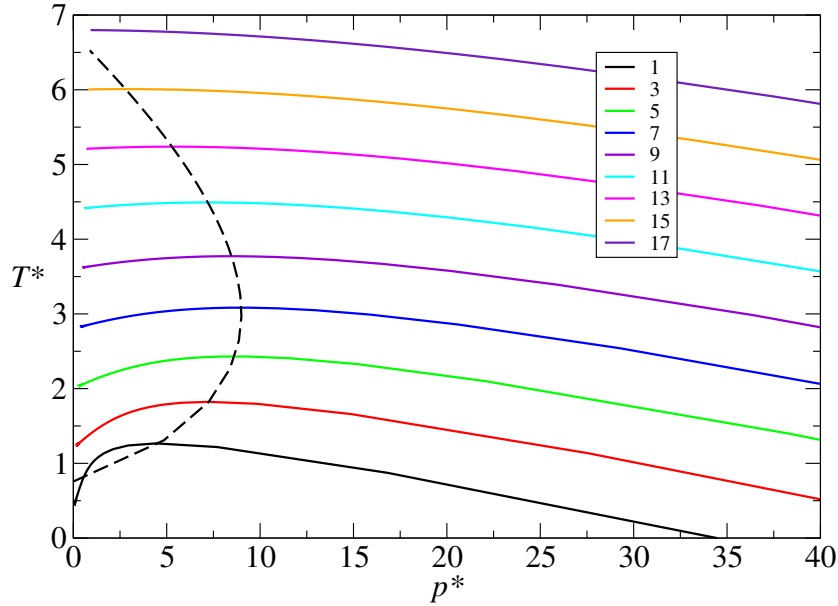


Fig. 5. Gráfico das isentálpicas para diversos valores de  $\bar{h}$ , e da curva de inversão para um fluido de van der Waals.

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é definido por,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U, \quad (31)$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right). \quad (32)$$

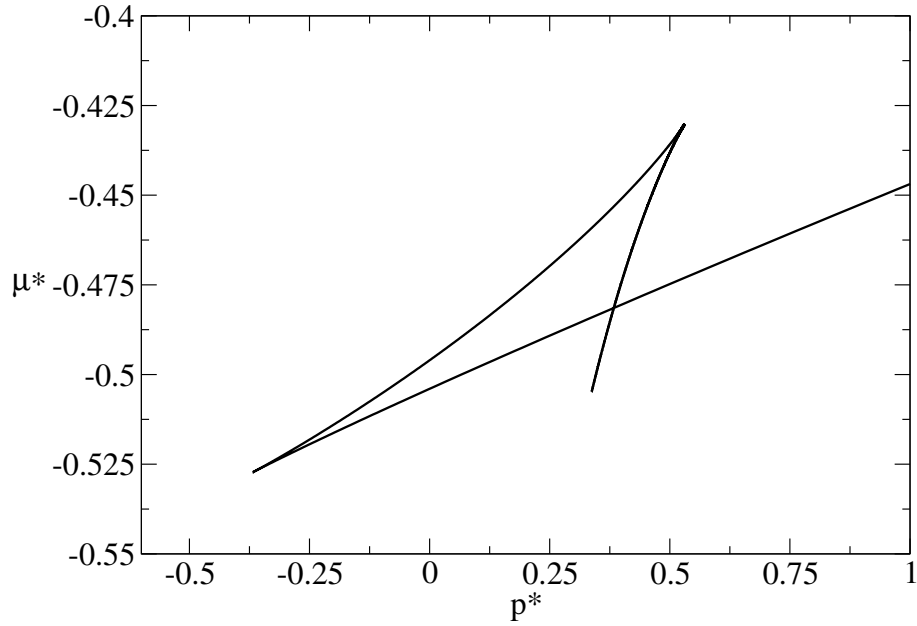


Fig. 6. Gráfico  $\bar{g} \times \bar{p}$  para  $\bar{T} = 0.8$ .

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é da forma,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (33)$$

Escrevemos a equação (1) na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} \equiv f(T, v). \quad (34)$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ ,

$$\begin{aligned}
f(x) &= \frac{1}{1-bx} - \frac{ax}{RT}, \\
f'(x) &= \frac{b}{(1-bx)^2} - \frac{a}{RT}, \\
f''(x) &= \frac{2b^2}{(1-bx)^3}, \\
f'''(x) &= \frac{6b^3}{(1-bx)^4}, \\
f^{(4)}(x) &= \frac{24b^4}{(1-bx)^5}, \\
f^{(5)}(x) &= \frac{120b^5}{(1-bx)^6}, \\
&\dots
\end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned}
f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots, \\
&= 1 + (b - a/RT)x + b^2x^2 + b^3x^3 + b^4x^4 + b^5x^5 \dots,
\end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned}
B &= b - a/RT, \\
C &= b^2, \\
D &= b^3, \\
E &= b^4, \\
F &= b^5, \\
&\dots
\end{aligned} \tag{35}$$

### O diagrama de fases

Para fazermos o gráfico do diagrama de fases, por exemplo, a curva  $\bar{T} \times \bar{v}$  mostrando o ponto crítico e os ramos líquido e de vapor, é útil fazer gráficos  $\bar{g} \times \bar{p}$ , como a figura 7, para temperaturas abaixo da temperatura crítica. Temos assim uma estimativa dos volumes específicos na coexistência. Para a temperatura da figura 2, temos  $\bar{p} \approx 0,38$ ,  $\bar{g} \approx -0,48$ , e as estimativas para os volumes de coexistência são  $\bar{v}_g \approx 4,16$  e  $\bar{v}_l \approx 0,51$ .

O diagrama de fases de uma substância apresenta duas densidades coexistindo para uma mesma temperatura, abaixo da temperatura crítica  $T_c$ . O

gráfico  $\bar{g} \times \bar{p}$ , para uma dada temperatura  $T < T_c$ , é do tipo mostrado na figura 7. Para cada temperatura precisamos resolver o sistema de equações

$$\begin{aligned} p_l &= p_v, \\ g_l &= g_v, \end{aligned} \tag{36}$$

em que o índice  $l$  significa líquido e o índice  $v$  significa vapor. Precisamos resolver este sistema para cada temperatura abaixo de  $T_c$  e fazer um gráfico como o mostrado na figura 8. A estimativa inicial para  $\bar{T} = 0.8$  é  $\bar{v}_l = 0.51$ ,  $\bar{v}_v = 4.16$ , e é obtida de gráficos como a figura 6.

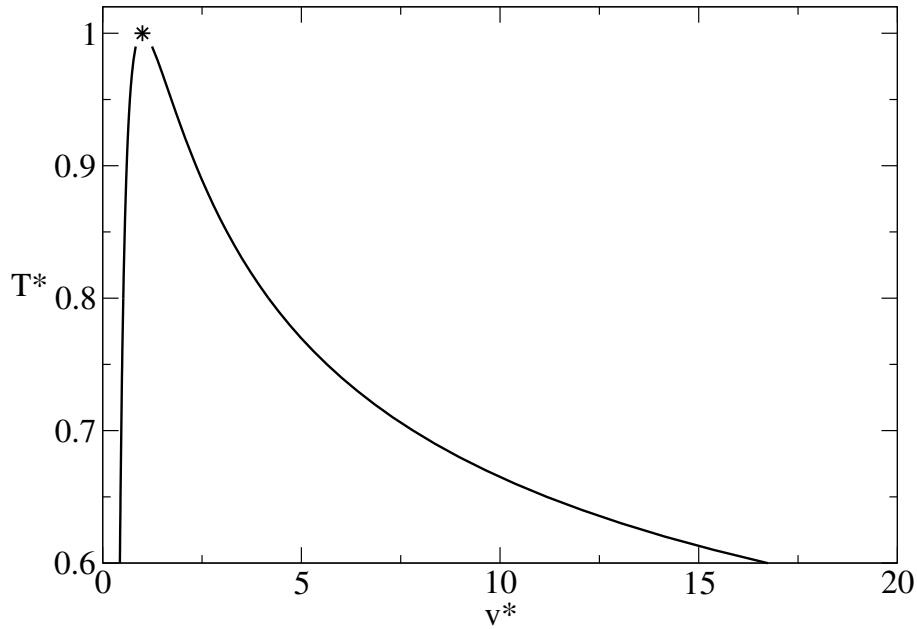


Fig. 7. Diagrama de fases para um sistema que obedece à equação de estado de van der Waals.

## 2 A equação de estado $p(v - b) = RT$

Consideramos agora a equação de estado,

$$p(v - b) = RT. \tag{37}$$

Calculando as derivadas,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{v-b}, \\
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2}, \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(v-b)^3}.
\end{aligned} \tag{38}$$

Derivando agora (135) em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R,$$

ou,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}. \tag{39}$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

ou,

$$\beta = \frac{R}{pv} = \frac{(v-b)}{Tv}. \tag{40}$$

A compressibilidade isotérmica é dada por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

ou,

$$\kappa = \frac{(v-b)^2}{RTv} = \frac{v-b}{pv}. \tag{41}$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

Considerando a energia interna uma função de  $T, v$ ,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

A primeira equação da energia é,

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

ou,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} = 0.$$

Portanto  $u$  depende apenas de  $T$ . Escrevemos então,

$$du = c_V dT,$$

logo,

$$u = \int c_V dT + u_0. \tag{42}$$

**O calor específico  $c_p$**

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}.$$

**A entropia**

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv,$$

logo,

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V}{T}.$$

Integrando a expressão acima em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$s(T, v) = \int \frac{c_V}{T} dT + a(v).$$

Também temos,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b}.$$

Integrando essa relação em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$s(T, v) = R \ln(v-b) + c(T).$$

A entropia é portanto,

$$s(T, v) = R \ln(v-b) + \int \frac{c_V}{T} dT + s_0. \quad (43)$$

### A entalpia

A entalpia é,

$$h = u + pv,$$

ou

$$h = \frac{RTv}{v-b} + \int c_V dT + u_0. \quad (44)$$

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts,$$

ou,

$$f = -RT \ln(v-b) + \int c_V dT - T \int \frac{c_V}{T} dT + u_0 - Ts_0. \quad (45)$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts,$$

ou,

$$g = \frac{RTv}{v-b} - RT \ln(v-b) + \int c_V dT - T \int \frac{c_V}{T} dT + u_0 - Ts_0. \quad (46)$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático é definido por  $s$  constante,

$$R \ln(v - b) + \int \frac{c_V}{T} dT + s_0 = s_1. \quad (47)$$

### O ponto crítico

O ponto crítico é definido por,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = 0,$$

ou,

$$-\frac{RT}{(v - b)^2} = 0, \\ \frac{2RT}{(v - b)^3} = 0. \quad (48)$$

Vemos que não há ponto crítico.

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h.$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1).$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U,$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right).$$

### Os coeficientes viriais



A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

Escrevemos a equação (135) na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{v}{v-b} \equiv f(T, v).$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{1-bx}, \\ f'(x) &= \frac{b}{(1-bx)^2}, \\ f''(x) &= \frac{2b^2}{(1-bx)^3}, \\ f'''(x) &= \frac{6b^3}{(1-bx)^4}, \\ &\dots \end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots, \\ &= + \dots, \end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned} f(0) &= 1, \\ f'(0) &= b, \\ f''(0) &= 2b^2, \\ f'''(0) &= 6b^3, \\ &\dots \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned} B &= b, \\ C &= b^2, \\ D &= b^3, \\ &\dots \end{aligned}$$

### 3 A equação de estado $pv = RT(1 + B/v)$ .

### 4 A equação de estado de Dieterici

A equação de estado de Dieterici é,

$$p = \frac{RT}{v-b} e^{-a/RTv}. \quad (49)$$

As derivadas são,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{v-b} e^{-a/RTv} + \frac{a}{Tv(v-b)} e^{-a/RTv}, \\ &= \frac{RTv+a}{Tv(v-b)} e^{-a/RTv}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2} e^{-a/RTv} + \frac{a}{v^2(v-b)} e^{-a/RTv}, \\ &= \frac{-RTv^2 + a(v-b)}{v^2(v-b)^2} e^{-a/RTv}, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(v-b)^3} e^{-a/RTv} - \frac{a}{v^2(v-b)^2} e^{-a/RTv} \\ &\quad - \frac{a(3v^2 - 2bv)}{[v^2(v-b)]^2} e^{-a/RTv} + \frac{a^2}{RTv^4(v-b)} e^{-a/RTv}. \end{aligned} \quad (50)$$

Derivando a equação de estado (49) em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{R}{v-b} e^{-a/RTv} - \frac{RT}{(v-b)^2} e^{-a/RTv} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \\ &\quad + \frac{RT}{v-b} e^{-a/RTv} \left[ \frac{a}{RT^2v} + \frac{a}{RTv^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right], \end{aligned}$$

logo,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{RTv^2(v-b) + av(v-b)}{RT^2v^2 - aT(v-b)}. \quad (51)$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

ou,

$$\beta = \frac{RTv(v-b) + a(v-b)}{RT^2v^2 - aT(v-b)}. \quad (52)$$

A compressibilidade isotérmica é dada por,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

ou,

$$\kappa = \frac{v(v-b)^2}{RTv^2 - a(v-b)} e^{a/RTv}. \quad (53)$$

Podemos verificar que,

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

Considerando a energia interna como função de  $T, v$ ,

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

A primeira equação da energia é,

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

ou,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v(v-b)} e^{-a/RTv}.$$

Portanto a energia interna é,

$$u(T, v) = a \int \frac{e^{-a/RTv}}{v(v-b)} dv + c(T).$$

Como a energia interna é definida a menos de uma constante arbitrária, e devemos ter  $v > b$ , escolhemos,

$$u(T, v) = a \int_{2b}^v \frac{e^{-a/RTv'}}{v'(v' - b)} dv' + c(T).$$

Fazemos agora a troca de variáveis  $x = 1/v'$ ,

$$u(T, v) = - \int_{1/2b}^{1/v} \frac{a}{1 - bx} e^{-ax/RT} dx + c(T).$$

Fazendo outra troca de variáveis,  $y = 1 - bx$ ,

$$u(T, v) = \frac{a}{b} e^{-a/bRT} \int_{1/2}^{1-b/v} e^{ay/bRT} \frac{dy}{y} + c(T).$$

Definindo  $t = ay/bRT$ ,

$$u(T, v) = \frac{a}{b} e^{-a/bRT} \int_{a/2bRT}^{(1-b/v)a/bRT} \frac{e^t}{t} dt + c(T).$$

A função exponencial integral [4, 5] é,

$$Ei(x) = \begin{cases} \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt, & x < 0, \\ P.V. \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt, & x > 0. \end{cases}$$

Dois valores numéricos como referência são,

$$Ei(-1) = -0,219, \quad Ei(1) = 1,895.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} u(T, v) &= \frac{a}{b} e^{-a/bRT} [Ei((1 - b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] \\ &+ c(T) + u_0. \end{aligned} \tag{54}$$

A derivada da exponencial integral é,

$$\frac{dEi(x)}{dx} = \frac{e^x}{x}.$$

Com isso podemos calcular  $c_V$ ,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V,$$

$$c_V = \frac{a^2}{b^2 RT^2} e^{-a/bRT} [Ei((1-b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] \\ + \frac{a}{bT} e^{-a/bRT} [\exp(a/2bRT) - \exp[(1-b/v)a/bRT]] + \dot{c}(T). \quad (55)$$

### O calor específico $c_p$

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}.$$

### A entropia

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv,$$

logo,

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V}{T}.$$

Portanto,

$$s(T, v) = \int \frac{c_V}{T} dT,$$

$$s(T, v) = \int dT \frac{a^2}{b^2 RT^3} e^{-a/bRT} [Ei((1-b/v)a/bRT) - Ei(0)] \\ - \int dT \frac{a}{bT^2} e^{-a/bRT} \exp[(1-b/v)a/bRT] \\ + \int \frac{dT}{T} \dot{c}(T) + d(v). \quad (56)$$

É mais conveniente obter  $s$  integrando em  $v$ . Temos,

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

logo, integrando em relação a  $v$  com  $T$  constante

$$s(T, v) = \int \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv,$$

$$s(T, v) = \int \frac{RTv + a}{Tv(v - b)} e^{-a/RTv} dv + r(T),$$

ou,

$$s(T, v) = \int_{2b}^v \frac{RTv' + a}{Tv'(v' - b)} e^{-a/RTv'} dv' + r(T).$$

Usando as mesmas trocas de variáveis anteriores obtemos,

$$\begin{aligned} s(T, v) &= -REi(-a/vRT) + REi(-a/2bRT) \\ &+ \left(R + \frac{a}{bT}\right) e^{-a/RTb} \times \\ &\times [Ei((1 - b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] + r(T). \end{aligned} \quad (57)$$

Calculando  $c_V$  da expressão acima temos,

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{a^2}{RT^2 b^2} e^{-a/RTb} [Ei((1 - b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] \\ &+ \frac{a}{bT} e^{-a/RTb} (e^{a/2bRT} - e^{(1-b/v)a/bRT}) + \dot{r}(T). \end{aligned} \quad (58)$$

A expressão acima concorda com (55) se  $\dot{c}(T) = \dot{r}(T)$ .

### A entalpia

A entalpia é,

$$h = u + pv,$$

ou,

$$\begin{aligned} h &= \frac{a}{b} e^{-a/bRT} [Ei((1 - b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] \\ &+ \frac{RTv}{v - b} e^{-a/RTv} + c(T) + u_0. \end{aligned} \quad (59)$$

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts,$$

ou,

$$f = -RTe^{-a/bRT}[Ei((1 - b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] \\ + RT[Ei(-a/vRT) - Ei(-a/2bRT)] - Tr(T) + c(T) + u_0. \quad (60)$$

Podemos verificar que,

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

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts,$$

ou,

$$g = \left(\frac{a}{b} - RT\right) e^{-a/bRT}[Ei((1 - b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] \\ + \frac{RTv}{v - b} e^{-a/RTv} \\ + RT[Ei(-a/vRT) - Ei(-a/2bRT)] \\ - Tr(T) + c(T) + u_0. \quad (61)$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático é definido por  $s$  constante, ou,

$$-REi(-a/vRT) + REi(-a/2bRT) \\ + \left(R + \frac{a}{bT}\right) e^{-a/RTb} \times \\ \times [Ei((1 - b/v)a/bRT) - Ei(a/2bRT)] + r(T) = s_1, \quad (62)$$

em que  $s_1$  é uma constante.

### O ponto crítico

O ponto crítico é dado por,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0,$$

ou,

$$\begin{aligned}
& -\frac{RT}{(v-b)^2}e^{-a/RTv} + \frac{a}{v^2(v-b)}e^{-a/RTv} = 0, \\
& \frac{2RT}{(v-b)^3}e^{-a/RTv} - \frac{a}{v^2(v-b)^2}e^{-a/RTv} \\
& -\frac{a(3v^2-2bv)}{[v^2(v-b)]^2}e^{-a/RTv} + \frac{a^2}{RTv^4(v-b)}e^{-a/RTv} = 0.
\end{aligned}$$

Resolvendo o sistema acima e usando a equação de estado obtemos,

$$T_c = \frac{a}{4bR}, \quad v_c = 2b, \quad p_c = \frac{a}{4b^2e^2}. \quad (63)$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h.$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p}(\beta T - 1).$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U,$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right).$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

Escrevemos a equação ... na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{v}{v-b}e^{-a/RTv} \equiv f(T, v).$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,



$$\begin{aligned}
f(x) &= \frac{1}{1-bx} e^{-ax/RT}, \\
f'(x) &= \frac{b}{(1-bx)^2} e^{-ax/RT} - \frac{1}{1-bx} \frac{a}{RT} e^{-ax/RT}, \\
f''(x) &= \frac{2b^2}{(1-bx)^3} e^{-ax/RT} - \frac{2b}{(1-bx)^2} \frac{a}{RT} e^{-ax/RT}, \\
&\quad + \frac{1}{1-bx} \left( \frac{a}{RT} \right)^2 e^{-ax/RT}, \\
f'''(x) &= \frac{6b^3}{(1-bx)^4} e^{-ax/RT} - \frac{6b^2}{(1-bx)^3} \frac{a}{RT} e^{-ax/RT} \\
&\quad + \frac{3b}{(1-bx)^2} \left( \frac{a}{RT} \right)^2 e^{-ax/RT} - \frac{1}{1-bx} \left( \frac{a}{RT} \right)^3 e^{-ax/RT}, \\
&\quad \dots
\end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned}
f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots, \\
&= + \dots,
\end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned}
f(0) &= 1, \\
f'(0) &= b - a/RT, \\
f''(0) &= 2(b - a/RT), \\
f'''(0) &= 6b^2(b - a/RT) + (a/RT)^2[3b - a/RT], \\
&\dots
\end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned}
B &= b - a/RT, \\
C &= b - a/RT, \\
D &= b^2(b - a/RT) + (a/RT)^2[3b - a/RT]/6, \\
&\dots
\end{aligned}$$

### O diagrama de fases

$$\begin{aligned}
p_l &= p_v, \\
g_l &= g_v,
\end{aligned} \tag{64}$$

## 5 A equação de estado de van der Waals modificada (ou de Berthelot)

A equação de estado de van der Waals modificada é,

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT. \quad (65)$$

Isolando  $p$ ,

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2} = \frac{RT^2v^2 - a(v - b)}{Tv^2(v - b)}. \quad (66)$$

As derivadas são,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \frac{RT^2v^2 + a(v - b)}{T^2v^2(v - b)}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= \frac{-RT^2v^3 + 2a(v - b)^2}{Tv^3(v - b)^2}, \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{v(v - b)}{T} \frac{RT^2v^2 + a(v - b)}{RT^2v^3 - 2a(v - b)^2}. \end{aligned} \quad (67)$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

**A expansividade volumétrica  $\beta$**

A expansividade volumétrica  $\beta$  é definida por,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Temos,

$$\beta = \frac{v - b}{T} \frac{RT^2v^2 + a(v - b)}{RT^2v^3 - 2a(v - b)^2}. \quad (68)$$

**A compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

A compressibilidade isotérmica  $\kappa$  é,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Obtemos,

$$\kappa = \frac{Tv^2(v-b)^2}{RT^2v^3 - 2a(v-b)^2}. \quad (69)$$

Podemos verificar que,

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

### A energia interna

A primeira equação da energia é,

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

Substituindo  $(\partial p/\partial T)_V$  e  $p$ ,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T &= T \frac{RT^2v^2 + a(v-b)}{T^2v^2(v-b)} - \frac{RT^2v^2 - a(v-b)}{Tv^2(v-b)}, \\ &= \frac{RT^2v^2 + a(v-b)}{Tv^2(v-b)} - \frac{RT^2v^2 - a(v-b)}{Tv^2(v-b)}, \\ &= \frac{2a}{Tv^2}. \end{aligned}$$

Integrando a expressão acima em  $v$  com  $T$  constante obtemos,

$$u(T, v) = -\frac{2a}{Tv} + a_0(T). \quad (70)$$

### Os calores específicos

Calculando  $c_V$ ,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{2a}{T^2v} + \dot{a}_0(T). \quad (71)$$

Definindo,

$$(c_V)_0 = \lim_{v \rightarrow \infty} c_V, \quad (72)$$

temos,

$$(c_V)_0 = \dot{a}_0(T), \quad (73)$$

logo,

$$a_0(T) = \int (c_V)_0 dT. \quad (74)$$

Portanto,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{2a}{T^2v} + (c_V)_0. \quad (75)$$

Calculamos  $c_p$  da identidade,

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}.$$

Temos,

$$c_p = \frac{2a}{T^2v} + \frac{1}{T^2v} \frac{[RT^2v^2 + a(v-b)]^2}{RT^2v^3 - 2a(v-b)^2} + (c_V)_0. \quad (76)$$

Definindo,

$$(c_p)_0 = \lim_{v \rightarrow \infty} c_p, \quad (77)$$

obtemos,

$$(c_p)_0 = R + (c_V)_0, \quad (78)$$

como esperado.

### A entropia

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv.$$

Temos,

$$Tds = \left[ \frac{2a}{T^2v} + (c_V)_0 \right] dT + T \frac{RT^2v^2 + a(v-b)}{T^2v^2(v-b)} dv,$$

$$ds = \left[ \frac{2a}{T^3v} + \frac{(c_V)_0}{T} \right] dT + \frac{RT^2v^2 + a(v-b)}{T^2v^2(v-b)} dv.$$

Para  $T$  constante,

$$ds = \frac{RT^2v^2 + a(v-b)}{T^2v^2(v-b)} dv,$$

$$ds = \frac{R}{v-b} dv + \frac{a}{T^2v^2} dv, \quad T \text{ constante.}$$

Integrando a expressão acima em  $v$ ,

$$s(T, v) = R \ln(v - b) - \frac{a}{T^2 v} + a_1(T). \quad (79)$$

Calculando  $c_V$ ,

$$c_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{2a}{T^2 v} + T \dot{a}_1(T). \quad (80)$$

Comparando com a expressão anterior para  $c_V$  obtemos,

$$T \dot{a}_1(T) = (c_V)_0, \quad (81)$$

ou,

$$a_1(T) = \int \frac{(c_V)_0}{T} dT. \quad (82)$$

### A entalpia

A entalpia é,

$$h = u + pv,$$

logo,

$$h = \frac{RTv}{v - b} - \frac{3a}{Tv} + a_0(T). \quad (83)$$

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts.$$

Temos,

$$f = -\frac{a}{Tv} - RT \ln(v - b) + a_0(T) - T a_1(T). \quad (84)$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = u - Ts + pv = f + pv = h - Ts,$$

logo,

$$g = \frac{RTv}{v - b} - \frac{2a}{Tv} - RT \ln(v - b) + a_0(T) - T a_1(T). \quad (85)$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h .$$

ou,

$$\mu = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1) .$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U ,$$

ou,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right) .$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático reversível pode ser definido por  $S$  constante, ou  $dS = 0$ ,

$$R \ln(v - b) - \frac{a}{T^2 v} + a_1(T) = \text{constante} . \quad (86)$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é da forma,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

Escrevemos a equação de estado na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RT^2 v} \equiv f(T, v) .$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,

$$\begin{aligned}
f(x) &= \frac{1}{1-bx} - \frac{ax}{RT^2}, \\
f'(x) &= \frac{b}{(1-bx)^2} - \frac{a}{RT^2}, \\
f''(x) &= \frac{2b^2}{(1-bx)^3}, \\
f'''(x) &= \frac{6b^3}{(1-bx)^4}, \\
&\dots
\end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned}
f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots, \\
&= 1 + (b - a/RT^2)x + b^2x^2 + b^3x^3 + \dots,
\end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned}
B &= b - a/RT^2, \\
C &= b^2, \\
D &= b^3, \\
&\dots
\end{aligned} \tag{87}$$

### O ponto crítico

O ponto crítico é definido pelas condições,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0, \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0.
\end{aligned}$$

Também podemos calcular o ponto crítico pela equação,

$$A(v - v_c)^3 = 0, \tag{88}$$

com  $p = p_c$  e  $T = T_c$ , pois a equação de estado de van der Waals modificada é uma equação cúbica no volume. Reescrevendo a equação de estado temos,

$$pTv^3 - T(bp + RT)v^2 + av - ab = 0. \quad (89)$$

Comparando as duas últimas equações no ponto crítico obtemos,

$$\begin{aligned} p_c T_c &= A, \\ T_c (bp_c + RT_c) &= 3Av_c, \\ a &= 3Av_c^2, \\ ab &= Av_c^3. \end{aligned} \quad (90)$$

Das últimas duas equações temos,

$$v_c = 3b. \quad (91)$$

Das duas primeiras equações obtemos  $T_c$ ,

$$T_c = \left( \frac{8a}{27Rb} \right)^{1/2}. \quad (92)$$

Finalmente, da equação de estado obtemos  $p_c$ ,

$$p_c = \frac{1}{6^{3/2}b} \left( \frac{Ra}{b} \right)^{1/2}. \quad (93)$$

Das equações acima temos,

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (94)$$

### Variáveis adimensionais

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}. \quad (95)$$

### O diagrama de fases

O diagrama de fases é obtido das equações,

$$\begin{aligned} p_l &= p_v, \\ g_l &= g_v, \end{aligned}$$



## 6 A equação de estado de Beattie-Bridgman

A equação de estado de Beattie-Bridgman é [1],

$$p = \frac{RT}{v^2}(1 - \epsilon)(v + B) - \frac{A}{v^2}, \quad (96)$$

com,

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right), \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right), \quad \epsilon = \frac{c}{vT^3}, \quad (97)$$

em que  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  são constantes. Vemos que as dimensões de  $a$ ,  $b$ ,  $B_0$  e  $B$  são de volume molar. Já  $A_0$  e  $A$  possuem dimensões de pressão vezes volume molar ao quadrado. Como  $\epsilon$  é adimensional,  $c$  tem dimensões de volume molar vezes temperatura ao cubo. No sistema SI as unidades são então,

$$\begin{aligned} a, b, B_0, B &\sim m^3/mol, \\ A_0, A &\sim Pa \times (m^3/mol)^2, \\ c &\sim m^3 K^3/mol. \end{aligned} \quad (98)$$

Temos portanto cinco constantes a ser determinadas experimentalmente. A equação (123) pode ser escrita facilmente na forma de uma expansão virial, logo vamos começar por aí.

### Os coeficientes viriais

Podemos reescrever a equação (123) fazendo os produtos dos termos entre parênteses,

$$\begin{aligned} p = & \frac{RT}{v} + \frac{RTB_0}{v^2} - \frac{A_0}{v^2} - \frac{Rc}{v^2T^2} + \\ & - \frac{RTB_0b}{v^3} + \frac{A_0a}{v^3} - \frac{RB_0c}{v^3T^2} + \frac{RB_0bc}{v^4T^2}, \end{aligned} \quad (99)$$

ou,

$$\begin{aligned} \frac{pv}{RT} = & 1 + \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3}\right) \frac{1}{v} + \\ & + \left(-B_0b + \frac{A_0a}{RT} - \frac{B_0c}{T^3}\right) \frac{1}{v^2} + \frac{B_0bc}{T^3} \frac{1}{v^3}. \end{aligned} \quad (100)$$

A equação de estado na forma de uma expansão virial pode ser escrita como,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} + \frac{D'}{v^3} + \dots$$

em que  $B'$  é o segundo coeficiente virial,  $C'$  o terceiro, etc. Temos então,

$$\begin{aligned} B' &= B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3}, \\ C' &= -B_0b + \frac{A_0a}{RT} - \frac{B_0c}{T^3}, \\ D' &= \frac{B_0bc}{T^3}, \end{aligned} \tag{101}$$

e os demais coeficientes são zero.

### As derivadas da equação de estado

Calculando as derivadas necessárias da equação de estado, obtemos de (126),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \frac{R}{v} + \frac{RB_0}{v^2} + \frac{2Rc}{v^2T^3} + \\ &\quad - \frac{RB_0b}{v^3} + \frac{2RB_0c}{v^3T^3} - \frac{2RB_0bc}{v^4T^3}, \\ &= \frac{1}{v^4T^3} (Rv^3T^3 + RB_0v^2T^3 + 2Rcv^2 \\ &\quad - RB_0bvT^3 + 2RB_0cv - 2RB_0bc), \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{v^2} - \frac{2RTB_0}{v^3} + \frac{2A_0}{v^3} + \frac{2Rc}{v^3T^2} + \\ &\quad + \frac{3RTB_0b}{v^4} - \frac{3A_0a}{v^4} + \frac{3RB_0c}{v^4T^2} - \frac{4RB_0bc}{v^5T^2}, \\ &= \frac{1}{v^5T^2} (-Rv^3T^3 - 2RB_0v^2T^3 + 2A_0v^2T^2 + 2Rcv^2 \\ &\quad + 3RT^3B_0bv - 3A_0avT^2 + 3RB_0cv - 4RB_0bc), \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= \frac{2RT}{v^3} + \frac{6RTB_0}{v^4} - \frac{6A_0}{v^4} - \frac{6Rc}{v^4T^2} + \\ &\quad - \frac{12RTB_0b}{v^5} + \frac{12A_0a}{v^5} - \frac{12RB_0c}{v^5T^2} + \frac{20RB_0bc}{v^6T^2}, \\ &= \frac{1}{v^6T^2} (2Rv^3T^3 + 6RB_0v^2T^3 - 6A_0v^2T^2 - 6Rcv^2 \\ &\quad - 12RB_0bvT^3 + 12A_0avT^2 - 12RB_0cv + 20RB_0bc). \end{aligned} \tag{102}$$

A última equação acima será importante no estudo do ponto crítico. Derivando agora (126) dos dois lados em relação a  $T$ , com  $p$  constante,

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{R}{v} + \frac{RB_0}{v^2} + \frac{2Rc}{v^2T^3} - \frac{RB_0b}{v^3} + \frac{2RB_0c}{v^3T^3} - \frac{2RB_0bc}{v^4T^3} \\
& + \left( -\frac{RT}{v^2} - \frac{2RTB_0}{v^3} + \frac{2A_0}{v^3} + \frac{2Rc}{v^3T^2} + \frac{3RTB_0b}{v^4} \right. \\
& \left. - \frac{3A_0a}{v^4} + \frac{3RB_0c}{v^4T^2} - \frac{4RB_0bc}{v^5T^2} \right) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.
\end{aligned}$$

Isolando a derivada obtemos,

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = & [-Rv^4T^3 - RB_0v^3T^3 - 2Rcv^3 \\
& + RB_0bv^2T^3 - 2RB_0cv^2 + 2RB_0bcv] / \\
& [-RT^4v^3 - 2RT^4B_0v^2 + 2A_0v^2T^3 + 2Rcv^2T \\
& + 3RvT^4B_0b - 3A_0avT^3 + 3RB_0cvT - 4RB_0bcT]. \quad (103)
\end{aligned}$$

Podemos verificar que,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1,$$

como deve ser.

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

portanto,

$$\begin{aligned}
\beta = & [-Rv^3T^3 - RB_0v^2T^3 - 2Rcv^2 \\
& + RB_0bvT^3 - 2RB_0cv + 2RB_0bc] / \\
& [-RT^4v^3 - 2RT^4B_0v^2 + 2A_0v^2T^3 + 2Rcv^2T \\
& + 3RvT^4B_0b - 3A_0avT^3 + 3RB_0cvT - 4RB_0bcT]. \quad (104)
\end{aligned}$$

A compressibilidade isotérmica é dada por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

logo,

$$\begin{aligned} \kappa = & -v^4 T^2 / [-Rv^3 T^3 - 2RB_0 v^2 T^3 + 2A_0 v^2 T^2 + 2Rcv^2 \\ & + 3RT^3 B_0 bv - 3A_0 av T^2 + 3RB_0 cv - 4RB_0 bc]. \end{aligned} \quad (105)$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

Considerando  $u(T, v)$  temos,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

A primeira equação da energia é,

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

portanto, para a equação de Beattie-Bridgman,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{3Rc}{v^2 T^2} + \frac{3RB_0 c}{v^3 T^2} - \frac{3RB_0 bc}{v^4 T^2} + \frac{A_0}{v^2} - \frac{A_0 a}{v^3}.$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$u(T, v) = -\frac{3Rc}{vT^2} - \frac{3RB_0 c}{2v^2 T^2} + \frac{RB_0 bc}{v^3 T^2} - \frac{A_0}{v} + \frac{A_0 a}{2v^2} + f(T),$$

em que  $f(T)$  é uma função indeterminada da temperatura. Notemos que,

$$\lim_{v \rightarrow \infty} u(T, v) = f(T),$$

o que é consistente, pois esse é o limite de gás ideal, em que  $u$  depende apenas da temperatura. Para determinarmos  $f$  calculamos  $c_V$ ,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{6Rc}{vT^3} + \frac{3RB_0 c}{v^2 T^3} - \frac{2RB_0 bc}{v^3 T^3} + f'(T),$$

Temos,

$$\lim_{v \rightarrow \infty} c_V = f'(T) \equiv (c_V)_0,$$

logo,

$$f(T) = \int (c_V)_0 dT + u_0,$$

em que  $u_0$  é uma constante arbitrária. A energia interna é então,

$$\begin{aligned} u(T, v) = & -\frac{3Rc}{vT^2} - \frac{3RB_0c}{2v^2T^2} + \frac{RB_0bc}{v^3T^2} \\ & - \frac{A_0}{v} + \frac{A_0a}{2v^2} + \int (c_V)_0 dT + u_0. \end{aligned} \quad (106)$$

### O calor específico $c_p$

O calor específico  $c_p$  é dado pela relação,

$$c_p = c_V + \frac{Tv\beta^2}{\kappa}.$$

### A entropia

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv,$$

de onde temos,

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv.$$

Da equação acima temos,

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_V}{T}.$$

Integrando essa expressão em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$\begin{aligned} s(T, v) &= \int \frac{c_V}{T} dT + a(v), \\ &= \int \left( \frac{6Rc}{vT^4} + \frac{3RB_0c}{v^2T^4} - \frac{2RB_0bc}{v^3T^4} + \frac{(c_V)_0}{T} \right) dT + a(v), \\ &= -\frac{2Rc}{vT^3} - \frac{RB_0c}{v^2T^3} + \frac{2RB_0bc}{3v^3T^3} + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + a(v). \end{aligned} \quad (107)$$

Também temos,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}.$$

Integrando essa expressão em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$\begin{aligned} s(T, v) &= \int \frac{\beta}{\kappa} dv + b(T), \\ &= \int \frac{1}{v^4 T^3} (Rv^3 T^3 + RB_0 v^2 T^3 + 2Rcv^2 \\ &\quad - RB_0 b v T^3 + 2RB_0 cv - 2RB_0 bc) dv + b(T), \\ &= R \ln v - \frac{RB_0}{v} - \frac{2Rc}{T^3 v} \\ &\quad + \frac{RB_0 b}{2v^2} - \frac{RB_0 c}{v^2 T^3} + \frac{2RB_0 bc}{3v^3 T^3} + b(T). \end{aligned} \quad (108)$$

Comparando (124) e (125) temos,

$$\begin{aligned} a(v) &= R \ln v - \frac{RB_0}{v} + \frac{RB_0 b}{2v^2}, \\ b(T) &= \int \frac{(c_V)_0}{T} dT. \end{aligned} \quad (109)$$

Portanto a entropia é,

$$\begin{aligned} s(T, v) &= -\frac{2Rc}{T^3 v} - \frac{RB_0 c}{v^2 T^3} + \frac{2RB_0 bc}{3v^3 T^3} \\ &\quad + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + R \ln v - \frac{RB_0}{v} + \frac{RB_0 b}{2v^2} + s_0, \end{aligned} \quad (110)$$

em que  $s_0$  é uma constante arbitrária.

### **A entalpia**

A entalpia é dada por,

$$h = u + pv,$$

logo,

$$\begin{aligned} h &= RT + \frac{RTB_0}{v} - \frac{RTB_0 b}{v^2} - \frac{4Rc}{vT^2} - \frac{5RB_0 c}{2v^2 T^2} + \frac{2RB_0 bc}{v^3 T^2} \\ &\quad - \frac{2A_0}{v} + \frac{3A_0 a}{2v^2} + \int (c_V)_0 dT + u_0. \end{aligned} \quad (111)$$

Notemos que obtivemos  $h(T, v)$ , embora as variáveis naturais de  $h$  sejam  $S$  e  $p$ .

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts,$$

ou,

$$\begin{aligned} f = & -\frac{Rc}{vT^2} - \frac{RB_0c}{2v^2T^2} + \frac{RB_0bc}{3v^3T^2} + \frac{RTB_0}{v} - \frac{RTB_0b}{2v^2} - RT \ln v \\ & - \frac{A_0}{v} + \frac{A_0a}{2v^2} + \int (c_V)_0 dT - T \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + u_0 - Ts_0. \end{aligned} \quad (112)$$

Obtivemos  $f(T, v)$ .

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts,$$

ou,

$$\begin{aligned} g = & RT + \frac{2RTB_0}{v} - \frac{3RTB_0b}{2v^2} - \frac{2Rc}{vT^2} - \frac{3RB_0c}{2v^2T^2} + \frac{4RB_0bc}{3v^3T^2} \\ & - RT \ln v - \frac{2A_0}{v} + \frac{3A_0a}{2v^2} + \int (c_V)_0 dT \\ & - T \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + u_0 - Ts_0. \end{aligned} \quad (113)$$

Obtivemos  $g(T, v)$ , embora as variáveis naturais de  $g$  sejam  $T$  e  $p$ .

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático pode ser definido por  $s$  constante,

$$\begin{aligned} & -\frac{2Rc}{T^3v} - \frac{RB_0c}{v^2T^3} + \frac{2RB_0bc}{3v^3T^3} \\ & + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + R \ln v - \frac{RB_0}{v} + \frac{RB_0b}{2v^2} + s_0 = s_1, \end{aligned} \quad (114)$$

em que  $s_1$  é uma constante. A equação acima descreve um processo adiabático no diagrama  $Tv$ . Uma forma mais simples é se temos  $(c_V)_0$  constante,

$$\begin{aligned}
& -\frac{2Rc}{T^3v} - \frac{RB_0c}{v^2T^3} + \frac{2RB_0bc}{3v^3T^3} \\
& + (c_V)_0 \ln T + R \ln v - \frac{RB_0}{v} + \frac{RB_0b}{2v^2} + s_0 = s_1, \quad (115)
\end{aligned}$$

### O ponto crítico

O ponto crítico é definido pelas equações,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0, \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0,
\end{aligned}$$

que nesse caso ficam,

$$\begin{aligned}
& -Rv^3T^3 - 2RB_0v^2T^3 + 2A_0v^2T^2 + 2Rcv^2 \\
& + 3RB_0bvT^3 - 3A_0avT^2 + 3RB_0cv - 4RB_0bc = 0, \\
& 2Rv^3T^3 + 6RB_0v^2T^3 - 6A_0v^2T^2 - 6Rcv^2 \\
& - 12RB_0bvT^3 + 12A_0avT^2 - 12RB_0cv + 20RB_0bc = 0. \quad (116)
\end{aligned}$$

Multiplicando a primeira equação por 2 e somando com a segunda obtemos uma equação de segundo grau para  $v$ ,

$$\begin{aligned}
& (2RB_0T^3 - 2A_0T^2 - 2Rc)v^2 \\
& + (-6RB_0bT^3 + 6A_0aT^2 - 6RB_0c)v + 12RB_0bc = 0. \quad (117)
\end{aligned}$$

A equação acima nos dá  $v(T)$ . Substituindo em qualquer uma das duas equações em (134) obtemos  $T_c$ , pelo menos implicitamente. Se é possível obter uma expressão explícita para  $T_c$ , substituímos na expressão para  $v(T)$  e obtemos  $v_c$ . Por fim, substituindo  $T_c$  e  $v_c$  na equação de estado (123) obtemos  $p_c$ . Se não for possível obter expressões explícitas podemos obter em princípio uma solução numérica.

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h.$$



Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p}(\beta T - 1).$$

**O coeficiente de Joule**

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U,$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right).$$

## 7 A equação de estado $pv = RT(1 + B/v + C/v^2)$

Consideremos a equação de estado,

$$pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right), \quad (118)$$

com  $B, C$  funções da temperatura. A equação acima é uma expansão virial, com o segundo coeficiente virial  $B$  e o terceiro coeficiente virial  $C$ . Os demais coeficientes são nulos.

As derivadas obtidas da equação de estado são,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{R}{v^3} [v^2 + v(TB)' + (TC)'], \\ \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= -\frac{RT}{v^4} [v^2 + 2Bv + 3C], \\ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p &= \frac{v}{T} \frac{v^2 + v(TB)' + (TC)'}{v^2 + 2Bv + 3C}, \end{aligned}$$

em que a linha denota a derivada em relação à temperatura. Podemos verificar que,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1,$$

como deve ser.

**A expansividade volumétrica  $\beta$**

Temos,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p ,$$

logo,

$$\beta = \frac{1}{T} \frac{v^2 + v(TB)' + (TC)'}{v^2 + 2Bv + 3C} . \quad (119)$$

### A compressibilidade isotérmica $\kappa$

Temos,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T ,$$

logo,

$$\kappa = \frac{v^3}{RT[v^2 + 2Bv + 3C]} . \quad (120)$$

Calculando  $\beta/\kappa$  obtemos,

$$\frac{\beta}{\kappa} = \frac{R}{v^3} [v^2 + v(TB)' + (TC)'] = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v ,$$

como deve ser.

### A energia interna

Usando a primeira equação da energia,

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

temos,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T &= RT \frac{(TB)' - B}{v^2} + RT \frac{(TC)' - C}{v^3} , \\ &= \frac{RT^2 \dot{B}}{v^2} + \frac{RT^2 \dot{C}}{v^3} , \end{aligned}$$

em que o ponto também denota derivada em  $T$ . Integrando a expressão acima em  $v$  com  $T$  constante obtemos,

$$u(T, v) = -\frac{RT^2 \dot{B}}{v} - \frac{RT^2 \dot{C}}{2v^2} + u_0(T) . \quad (121)$$

### Os valores específicos

Calculando  $c_V$ ,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = -\frac{R(T^2\dot{B})'}{v} - \frac{R(T^2\dot{C})'}{2v^2} + \dot{u}_0(T). \quad (122)$$

Definindo como antes,

$$(c_V)_0 = \lim_{v \rightarrow \infty} c_V,$$

temos,

$$(c_V)_0 = \dot{u}_0(T).$$

Portanto,

$$u_0(T) = \int (c_V)_0 dT + u_1. \quad (123)$$

Calculamos  $c_p$  da relação,

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa},$$

isto é,

$$c_p = c_V + \frac{Tv\beta^2}{\kappa}.$$

### A entropia

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v^3} [v^2 + v(TB)' + (TC)'], \\ &= \frac{R}{v} + \frac{R(TB)'}{v^2} + \frac{R(TC)'}{v^3}. \end{aligned}$$

Integrando a expressão acima em  $v$  com  $T$  constante,

$$s(T, v) = R \ln(v/v_0) - \frac{R(TB)'}{v} - \frac{R(TC)'}{2v^2} + a_0(T). \quad (124)$$

Calculando  $c_V$  e comparando com (122) obtemos,

$$a_0(T) = \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + a_1. \quad (125)$$

### A entalpia

Calculando a entalpia,

$$h = u + pv,$$

obtemos,

$$h = RT + \frac{RT}{v}(B - T\dot{B}) + \frac{RT}{2v^2}(2C - T\dot{C}) + u_0(T). \quad (126)$$

### A energia livre de Helmholtz

Calculando a energia livre de Helmholtz,

$$f = u - Ts,$$

obtemos,

$$f = \frac{RTB}{v} + \frac{RTC}{2v^2} + u_0(T) - Ta_0(T) - RT \ln(v/v_0). \quad (127)$$

### A energia livre de Gibbs

Calculando a energia livre de Gibbs,

$$g = u - Ts + pv = f + pv = h - Ts,$$

obtemos,

$$g = RT + \frac{2RTB}{v} + \frac{3RTC}{2v^2} + u_0(T) - Ta_0(T) - RT \ln(v/v_0). \quad (128)$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é dado por,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h.$$

que podemos escrever na forma,

$$\mu = \frac{v}{c_p}(\beta T - 1).$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é dado por,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_U,$$

que podemos escrever como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right).$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático reversível é dado por  $s = \text{constante}$ . Usando (124),

$$s(T, v) = R \ln(v/v_0) - \frac{R(TB)'}{v} - \frac{R(TC)'}{2v^2} + a_0(T) = s_0. \quad (129)$$

A expressão acima define um processo adiabático no diagrama  $tv$ .

### Os coeficientes viriais

A equação de estado (118) já está na forma de uma expansão virial.

### O ponto crítico

O ponto crítico é determinado pelas equações,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= 0, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= 0. \end{aligned}$$

De (118) temos então,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= RT \left( -\frac{1}{v^2} - \frac{2B}{v^3} - \frac{3C}{v^4} \right) = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= RT \left( \frac{2}{v^3} + \frac{6B}{v^4} + \frac{12C}{v^5} \right) = 0, \end{aligned}$$

ou,

$$\begin{aligned} v^2 + 2Bv + 3C &= 0, \\ v^2 + 3Bv + 6C &= 0. \end{aligned} \quad (130)$$

Resolvendo o sistema acima obtemos,

$$v_c = -\frac{3C}{B}, \quad (131)$$

em que  $B$  e  $C$  são calculados em  $T_c$ . Substituindo na primeira ou na segunda equação em (130) temos uma equação para  $T_c$ ,

$$3C = B^2. \quad (132)$$

Substituindo (132) em (131) podemos escrever  $v_c$  como,

$$v_c = -B_c, \quad (133)$$

em que  $B_c = B(T_c)$  e o mesmo para  $C_c$ . Vemos de (131) e (132) que devemos ter  $B_c < 0$  e  $C_c > 0$ .

De (118) temos  $p_c$ ,

$$p_c = \frac{RT_c}{3v_c}, \quad (134)$$

logo,

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{1}{3}. \quad (135)$$

Notemos que essa relação não depende da forma específica de  $B$  e  $C$ .

Supomos uma forma específica para  $B$  e  $C$ ,

$$\begin{aligned} B &= b_0 + \frac{b_1}{T}, \\ C &= c_0 + \frac{c_1}{T} + \frac{c_2}{T^2}. \end{aligned} \quad (136)$$

Nesse caso,

$$v_c = -b_0 - \frac{b_1}{T_c}.$$

De (132) obtemos uma equação para  $T_c$ ,

$$(b_0^2 - 3c_0)T_c^2 + (2b_0b_1 - 3c_1)T_c + (b_1^2 - 3c_2) = 0.$$

Essa é uma equação do segundo grau, com discriminante,

$$\Delta = 9c_1^2 - 12b_0b_1c_1 + 12b_0^2c_2 + 12c_0b_1^2 - 36c_0c_2.$$

A solução para  $T_c$  é,

$$T_c = \frac{3c_1 - 2b_0b_1 \pm \sqrt{\Delta}}{2(b_0^2 - 3c_0)}.$$

Escolhendo,

$$\begin{aligned} b_0 &= -1, & b_1 &= -2, \\ c_0 &= 1, & c_1 &= 2, & c_2 &= -3, \end{aligned} \quad (137)$$

obtemos,

$$\begin{aligned} \Delta &= 108, \\ B_c &= -1,9533, \\ C_c &= 1,2717, \\ T_c &= 2,0981, \\ v_c &= 1,9533, \\ p_c &= 2,9768. \end{aligned}$$

### Variáveis adimensionais

Definimos as variáveis adimensionais,

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}. \quad (138)$$

A figura 8 mostra algumas isotermas para a pressão.

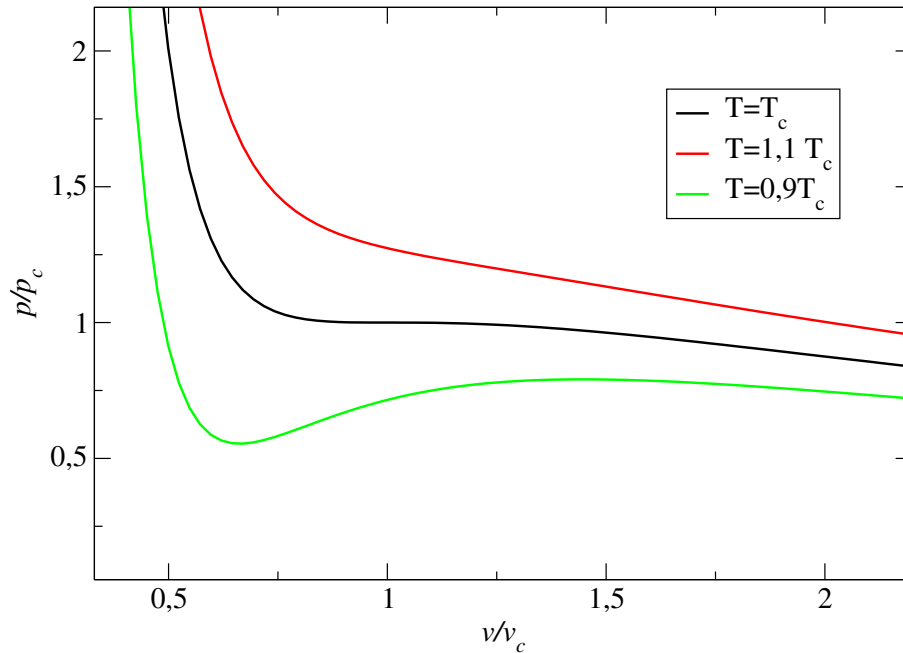


Fig. 8. Isotermas para a pressão dada pela equação (118) com  $B$  e  $C$  dados em (136) e (137).

### O diagrama de fases

Para construir o diagrama de fases para a equação de estado (118) consideramos  $B$  e  $C$  dados por (136) e (137). Também escolhemos,

$$\begin{aligned}(c_V)_0 &= \frac{3}{2}R, \\ T_0 &= T_c, \quad v_0 = -b_0, \\ u_1 &= RT_0, \\ u_0(T) &= (c_V)_0(T - T_0) + u_1, \\ a_1 &= R, \\ a_0(T) &= (c_V)_0 \ln(T/T_0) + a_1.\end{aligned}$$

Fazendo um gráfico  $g \times p$  para  $T = 0,8T_c$  obtemos a figura 9. O ponto de intersecção é dado por,

$$\begin{aligned}p &= 1,3686, \\ g &= -18,866.\end{aligned}$$

Para esses valores obtemos os valores de  $v$  na coexistência para essa temperatura,

$$v_l \cong 0,75, \quad v_g \cong 7,4.$$

Usamos esses valores como estimativa inicial para calcular os valores de  $v_l$  e  $v_g$  para cada temperatura, resolvendo o sistema de equações

$$\begin{aligned}p_l &= p_v, \\ g_l &= g_v,\end{aligned}$$

com temperatura fixa.



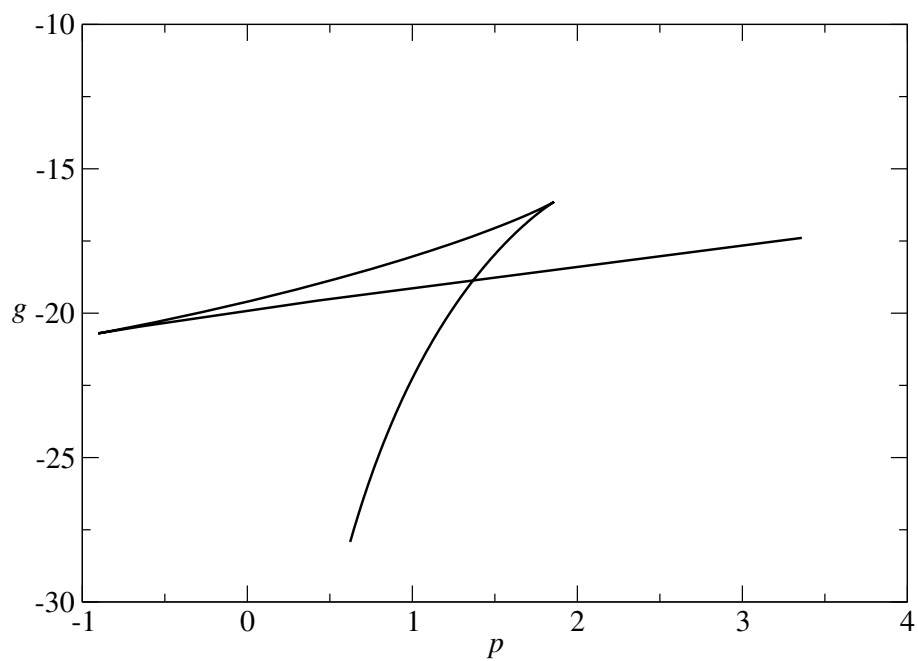


Fig. 9. Gráfico de  $g \times p$  para  $T = 0,8T_c$ , para a equação de estado (118).

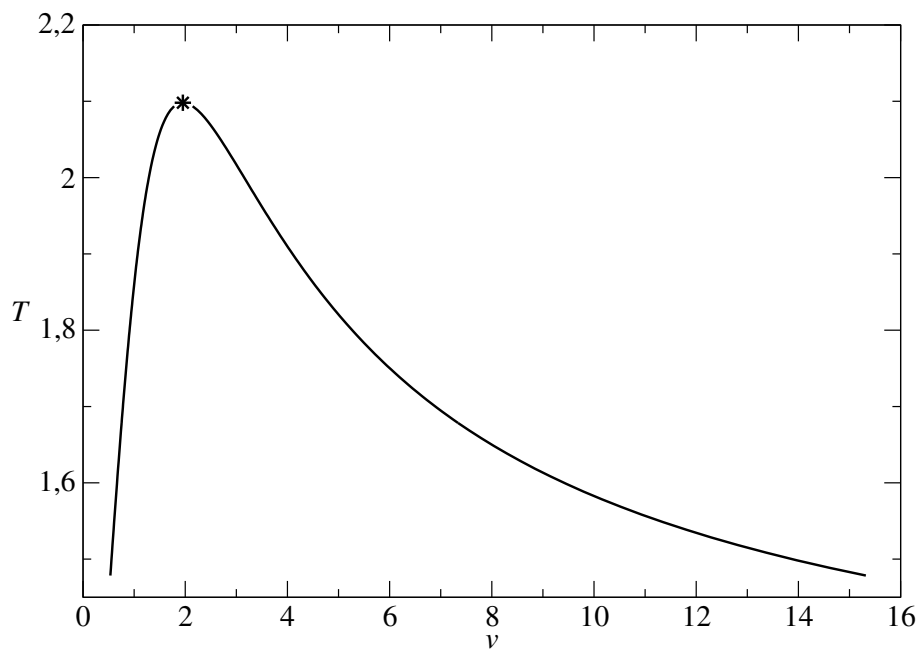


Fig. 10. Diagrama de fase para a equação de estado (118).

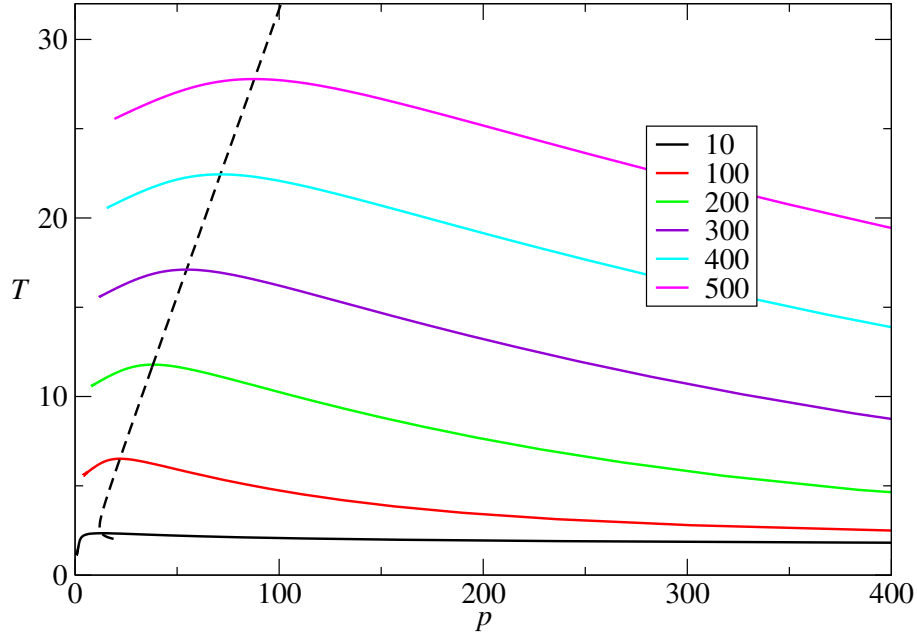


Fig. 11. Gráfico das isentálpicas, para alguns valores de  $h$ . A curva de inversão  $\mu = 0$  é mostrada na linha tracejada preta.

## 8 A equação de estado $pv = RT(1 + B/v + C/v^2 + D/v^3)$

Consideramos agora a equação de estado na forma de uma expansão virial, em potências de  $1/v$  até termos de terceira ordem,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3}. \quad (139)$$

Na equação acima,  $B, C, D$  são os segundo, terceiro e quarto coeficiente virial, respectivamente. Supomos que esses coeficientes são funções da temperatura apenas. Depois consideraremos os casos particulares em que podem ser constantes, ou  $C = D = 0$ , etc.

Também podemos escrever a equação de estado como,

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{BRT}{v^2} + \frac{CRT}{v^3} + \frac{DRT}{v^4}. \quad (140)$$

As derivadas da equação de estado são,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{v} + \frac{BR}{v^2} + \frac{CR}{v^3} + \frac{DR}{v^4} \\
&\quad + \frac{\dot{B}RT}{v^2} + \frac{\dot{C}RT}{v^3} + \frac{\dot{D}RT}{v^4}, \\
&= \frac{R}{v^4} (v^3 + Bv^2 + Cv + D \\
&\quad + \dot{B}Tv^2 + \dot{C}Tv + \dot{D}T), \\
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{v^2} - \frac{2BRT}{v^3} - \frac{3CRT}{v^4} - \frac{4DRT}{v^5}, \\
&= -\frac{RT}{v^5} (v^3 + 2Bv^2 + 3Cv + 4D), \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= \frac{2RT}{v^3} + \frac{6BRT}{v^4} + \frac{12CRT}{v^5} + \frac{20DRT}{v^6}, \\
&= \frac{RT}{v^6} (2v^3 + 6Bv^2 + 12Cv + 20D). \tag{141}
\end{aligned}$$

Derivamos agora a equação de estado (140) em relação a  $T$ , com  $p$  constante,

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{R}{v} + \frac{BR}{v^2} + \frac{CR}{v^3} + \frac{DR}{v^4} \\
&\quad + \frac{\dot{B}RT}{v^2} + \frac{\dot{C}RT}{v^3} + \frac{\dot{D}RT}{v^4} \\
&\quad + \left(-\frac{RT}{v^2} - \frac{2BRT}{v^3} - \frac{3CRT}{v^4} - \frac{4DRT}{v^5}\right) \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,
\end{aligned}$$

de onde temos,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{\frac{R}{v} + \frac{BR}{v^2} + \frac{CR}{v^3} + \frac{DR}{v^4} + \frac{\dot{B}RT}{v^2} + \frac{\dot{C}RT}{v^3} + \frac{\dot{D}RT}{v^4}}{\frac{RT}{v^2} + \frac{2BRT}{v^3} + \frac{3CRT}{v^4} + \frac{4DRT}{v^5}}, \\
&= \frac{1}{T} \frac{v^4 + Bv^3 + Cv^2 + Dv + \dot{B}Tv^3 + \dot{C}Tv^2 + \dot{D}Tv}{v^3 + 2Bv^2 + 3Cv + 4D}. \tag{142}
\end{aligned}$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

como esperado.

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

logo,

$$\beta = \frac{1}{T} \frac{v^3 + Bv^2 + Cv + D + \dot{B}Tv^2 + \dot{C}Tv + \dot{D}T}{v^3 + 2Bv^2 + 3Cv + 4D}. \quad (143)$$

A compressibilidade isotérmica é dada por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

logo,

$$\kappa = \frac{v^4}{RT(v^3 + 2Bv^2 + 3Cv + 4D)}. \quad (144)$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

Considerando  $u(T, v)$ ,

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

A primeira equação da energia é,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (145)$$

No nosso caso temos,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{RT^2}{v^4} (\dot{B}v^2 + \dot{C}v + \dot{D}). \quad (146)$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$u(T, v) = -RT^2 \left( \frac{\dot{B}}{v} + \frac{\dot{C}}{2v^2} + \frac{\dot{D}}{3v^3} \right) + a(T).$$

Calculando  $c_V$ ,

$$\begin{aligned} c_V &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = -2RT \left( \frac{\dot{B}}{v} + \frac{\dot{C}}{2v^2} + \frac{\dot{D}}{3v^3} \right) \\ &\quad - RT^2 \left( \frac{\ddot{B}}{v} + \frac{\ddot{C}}{2v^2} + \frac{\ddot{D}}{3v^3} \right) + \dot{a}(T). \end{aligned}$$

O limite de gás ideal é,

$$\lim_{v \rightarrow \infty} c_V = \dot{a}(T) \equiv (c_V)_0,$$

logo,

$$a(T) = \int (c_V)_0 dT + \text{constante}.$$

A energia interna fica então,

$$u(T, v) = -RT^2 \left( \frac{\dot{B}}{v} + \frac{\dot{C}}{2v^2} + \frac{\dot{D}}{3v^3} \right) + \int (c_V)_0 dT + u_0, \quad (147)$$

em que  $u_0$  é uma constante.

**O calor específico  $c_p$**

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}. \quad (148)$$

**A entropia**

A primeira equação  $TdS$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv, \quad (149)$$

logo,

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv. \quad (150)$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \frac{c_V}{T}, \\
&= -2R \left( \frac{\dot{B}}{v} + \frac{\dot{C}}{2v^2} + \frac{\dot{D}}{3v^3} \right) \\
&\quad - RT \left( \frac{\ddot{B}}{v} + \frac{\ddot{C}}{2v^2} + \frac{\ddot{D}}{3v^3} \right) + \frac{1}{T}(c_V)_0.
\end{aligned}$$

Integrando a expressão acima em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$\begin{aligned}
s(T, v) &= -2R \int \left( \frac{\dot{B}}{v} + \frac{\dot{C}}{2v^2} + \frac{\dot{D}}{3v^3} \right) dT \\
&\quad - R \int T dT \left( \frac{\ddot{B}}{v} + \frac{\ddot{C}}{2v^2} + \frac{\ddot{D}}{3v^3} \right) + \int \frac{dT}{T} (c_V)_0 + b(v).
\end{aligned}$$

Enquanto não soubermos mais detalhes sobre as funções  $B, C, D$ .

Também temos,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \\
&= \frac{R}{v^4} \left( v^3 + Bv^2 + Cv + D + \dot{B}Tv^2 + \dot{C}Tv + \dot{D}T \right), \\
&= R \left( v^{-1} + Bv^{-2} + Cv^{-3} + Dv^{-4} + \dot{B}Tv^{-2} + \dot{C}Tv^{-3} + \dot{D}Tv^{-4} \right).
\end{aligned}$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$\begin{aligned}
s(T, v) &= R \left( \ln v - \frac{B}{v} - \frac{C}{2v^2} - \frac{D}{3v^3} - \frac{\dot{B}T}{v} - \frac{\dot{C}T}{2v^2} - \frac{\dot{D}T}{3v^3} \right) \\
&\quad + c(T). \tag{151}
\end{aligned}$$

Calculando  $c_V$  a partir dessa expressão obtemos a condição  $T\dot{c} = \dot{a} = (c_V)_0$ , logo,

$$c(T) = \int \frac{(c_V)_0}{T} dT.$$

A entropia é então,

$$s(T, v) = R \left( \ln v - \frac{B}{v} - \frac{C}{2v^2} - \frac{D}{3v^3} - \frac{\dot{B}T}{v} - \frac{\dot{C}T}{2v^2} - \frac{\dot{D}T}{3v^3} \right) + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + s_0, \quad (152)$$

em que  $s_0$  é uma constante.

### A entalpia

A entalpia,

$$h = u + pv,$$

é nesse caso,

$$h = -RT^2 \left( \frac{\dot{B}}{v} + \frac{\dot{C}}{2v^2} + \frac{\dot{D}}{3v^3} \right) + \int (c_V)_0 dT + u_0 + RT + \frac{BRT}{v} + \frac{CRT}{v^2} + \frac{DRT}{v^3}. \quad (153)$$

Obtivemos  $h(T, v)$ .

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts,$$

que nesse caso nos dá,

$$f = -RT \ln v + \frac{RTB}{v} + \frac{RTC}{2v^2} + \frac{RTD}{3v^3} + \int (c_V)_0 dT - T \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + u_0 - Ts_0. \quad (154)$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é definida por,

$$g = h - Ts,$$

logo,

$$g = RT + \frac{2BRT}{v} + \frac{3CRT}{2v^2} + \frac{4DRT}{3v^3} - RT \ln v + \int (c_V)_0 dT - T \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + u_0 - Ts_0. \quad (155)$$

### Processos adiabáticos

Os processos adiabáticos são definidos por  $dS = 0$  ou  $S$  constante, logo,

$$R \left( \ln v - \frac{B}{v} - \frac{C}{2v^2} - \frac{D}{3v^3} - \frac{\dot{B}T}{v} - \frac{\dot{C}T}{2v^2} - \frac{\dot{D}T}{3v^3} \right) + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + s_0 = s_1, \quad (156)$$

em que  $s_1$  é uma constante.

#### O ponto crítico

O ponto crítico é definido pelas equações,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= 0, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= 0, \end{aligned} \quad (157)$$

que nesse caso nos dão,

$$\begin{aligned} v^3 + 2Bv^2 + 3Cv + 4D &= 0, \\ 2v^3 + 6Bv^2 + 12Cv + 20D &= 0. \end{aligned} \quad (158)$$

Multiplicando a primeira equação por dois e subtraindo da segunda,

$$2Bv^2 + 6Cv + 12D = 0.$$

Resolvendo a equação acima obtemos  $v_c$ . Substituindo em qualquer uma das equações em (158) obtemos  $T_c$ , pelo menos implicitamente. Substituindo  $T_c, v_c$  na equação de estado (140) obtemos  $p_c$ .

#### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h. \quad (159)$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1). \quad (160)$$

#### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,



$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U, \quad (161)$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right). \quad (162)$$

**O diagrama de fases**

$$\begin{aligned} p_l &= p_v, \\ g_l &= g_v, \end{aligned} \quad (163)$$

## 9 A equação de estado de Redlich-Kwong

A equação de estado de Redlich-Kwong (1949) é,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)}. \quad (164)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v &= \frac{R}{v-b} + \frac{a}{2T^{3/2}v(v+b)} \\ \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}[v(v+b)]^2} \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= \frac{2RT}{(v-b)^3} + \frac{2a}{T^{1/2}[v(v+b)]^2} - \frac{2a(2v+b)^2}{T^{1/2}[v(v+b)]^3}. \end{aligned} \quad (165)$$

Derivamos agora a equação de estado (164) em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$0 = \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{(v-b)^2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{a}{2T^{3/2}v(v+b)} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}[v(v+b)]^2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

de onde temos,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p &= \frac{-\frac{R}{v-b} - \frac{a}{2T^{3/2}v(v+b)}}{-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}[v(v+b)]^2}}, \\ &= \frac{-2RT^{3/2}(v-b)[v(v+b)]^2 - a(v-b)^2v(v+b)}{-2RT^{5/2}[v(v+b)]^2 + 2Ta(2v+b)(v-b)^2}. \end{aligned} \quad (166)$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

logo,

$$\beta = \frac{-2RT^{3/2}(v-b)v(v+b)^2 - a(v-b)^2(v+b)}{-2RT^{5/2}[v(v+b)]^2 + 2Ta(2v+b)(v-b)^2}. \quad (167)$$

A compressibilidade isotérmica é dada por,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

ou,

$$\kappa = \frac{(v-b)^2 T^{1/2} v (v+b)^2}{RT^{3/2} v^2 (v+b)^2 - a(2v+b)(v-b)^2}. \quad (168)$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv.$$

A primeira equação da energia é,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (169)$$

que no nosso caso fica,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= \frac{3a}{2T^{1/2}v(v+b)}, \\ &= \frac{3a}{2T^{1/2}bv} - \frac{3a}{2T^{1/2}b(v+b)}.\end{aligned}$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$u(T, v) = \frac{3a}{2T^{1/2}b} \ln v - \frac{3a}{2T^{1/2}b} \ln(v+b) + a(T).$$

Calculando  $c_V$ ,

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = -\frac{3a}{4T^{3/2}b} \ln v + \frac{3a}{4T^{3/2}b} \ln(v+b) + \dot{a}(T).$$

No limite de baixas densidades,

$$\lim_{v \rightarrow \infty} c_V = \dot{a}(T) \equiv (c_V)_0,$$

logo,

$$a(T) = \int (c_V)_0 dT + u_0. \quad (170)$$

A energia interna é então,

$$u(T, v) = \frac{3a}{2T^{1/2}b} \ln v - \frac{3a}{2T^{1/2}b} \ln(v+b) + \int (c_V)_0 dT + u_0. \quad (171)$$

### O calor específico $c_p$

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}. \quad (172)$$

### A entropia

A primeira equação  $TdS$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv, \quad (173)$$

de onde temos,

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv.$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V &= \frac{c_V}{T} = -\frac{3a}{4T^{5/2}b} \ln v + \frac{3a}{4T^{5/2}b} \ln(v+b) + \frac{(c_V)_0}{T}, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b} + \frac{a}{2T^{3/2}v(v+b)}.\end{aligned}\quad (174)$$

Integrando a primeira equação acima em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$s(T, v) = \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln v - \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln(v+b) + (c_V)_0 \ln T + b(v). \quad (175)$$

Integrando agora a segunda equação em (174) em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$s(T, v) = R \ln(v-b) + \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln v - \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln(v+b) + c(T). \quad (176)$$

Comparando (175) e (176),

$$\begin{aligned}s(T, v) &= R \ln(v-b) + \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln v - \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln(v+b) \\ &\quad + (c_V)_0 \ln T + s_0,\end{aligned}\quad (177)$$

em que  $s_0$  é uma constante arbitrária.

### A entalpia

A entalpia é,

$$h = u + pv, \quad (178)$$

logo,

$$\begin{aligned}h &= \frac{3a}{2T^{1/2}b} \ln v - \frac{3a}{2T^{1/2}b} \ln(v+b) + \frac{RTv}{v-b} \\ &\quad - \frac{a}{T^{1/2}(v+b)} + \int (c_V)_0 dT + u_0.\end{aligned}\quad (179)$$

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz

$$f = u - Ts, \quad (180)$$

ou,

$$f = \frac{a}{T^{1/2}b} \ln v - \frac{a}{T^{1/2}b} \ln(v+b) + \int (c_V)_0 dT - RT \ln(v-b) - (c_V)_0 T \ln T + u_0 - T s_0. \quad (181)$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts, \quad (182)$$

ou,

$$g = \frac{a}{T^{1/2}b} \ln v - \frac{a}{T^{1/2}b} \ln(v+b) - \frac{a}{T^{1/2}(v+b)} + \frac{RTv}{v-b} - RT \ln(v-b) + \int (c_V)_0 dT - T(c_V)_0 \ln T + u_0 - T s_0. \quad (183)$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático é determinado por  $s$  constante, ou,

$$R \ln(v-b) + \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln v - \frac{a}{2T^{3/2}b} \ln(v+b) + (c_V)_0 \ln T + s_0 = s_1, \quad (184)$$

em que  $s_1$  é uma constante.

### O ponto crítico

O ponto crítico é definido por,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = 0. \quad (185)$$

ou,

$$-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}[v(v+b)]^2} = 0 \quad \frac{2RT}{(v-b)^3} + \frac{2a}{T^{1/2}[v(v+b)]^2} - \frac{2a(2v+b)^2}{T^{1/2}[v(v+b)]^3} = 0. \quad (186)$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h . \quad (187)$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1) . \quad (188)$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U , \quad (189)$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right) . \quad (190)$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} \dots$$

Escrevemos a equação ... na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{av}{RT^{3/2}v(v+b)} \equiv f(T, v) .$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{1-bx} - \frac{ax}{RT^{3/2}(1+bx)} , \\ f'(x) &= \frac{b}{(1-bx)^2} - \frac{x}{RT^{3/2}(1+bx)^2} , \\ f''(x) &= \frac{2b^2}{(1-bx)^3} - \frac{1-bx}{RT^{3/2}(1+bx)^3} , \\ f'''(x) &= \frac{6b^3}{(1-bx)^4} + \frac{4b-2b^2x}{RT^{3/2}(1+bx)^4} , \\ &\dots \end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots, \\ &= + \dots, \end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned} f(0) &= 1, \\ f'(0) &= b, \\ f''(0) &= 2b^2 - \frac{1}{RT^{3/2}}, \\ f'''(0) &= 6b^3 + \frac{4b}{RT^{3/2}}, \\ &\dots \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned} B &= b, \\ C &= b^2 - \frac{1}{2RT^{3/2}}, \\ D &= b^3 + \frac{2b}{3RT^{3/2}}, \\ &\dots \end{aligned}$$

**O diagrama de fases**

$$\begin{aligned} p_l &= p_v, \\ g_l &= g_v, \end{aligned} \tag{191}$$

## 10 A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong

## 11 A equação de estado de Clausius de três parâmetros

A equação de estado de Clausius de três parâmetros é [3],

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)^2}. \quad (192)$$

Calculando as derivadas da equação acima,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{v-b} + \frac{a}{T^2(v+c)^2}, \\ &= \frac{RT^2(v+c)^2 + a(v-b)}{(v-b)T^2(v+c)^2}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{T(v+c)^3}, \\ &= \frac{-RT^2(v+c)^3 + 2a(v-b)^2}{(v-b)^2T(v+c)^3}, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{T(v+c)^4}, \\ &= \frac{2RT^2(v+c)^4 - 6a(v-b)^3}{(v-b)^3T(v+c)^4}. \end{aligned} \quad (193)$$

Derivando a equação de estado (192) dos dois lados em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$0 = \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{(v-b)^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \frac{a}{T^2(v+c)^2} + \frac{2a}{T(v+c)^3} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

ou,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{\frac{R}{v-b} + \frac{a}{T^2(v+c)^2}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{T(v+c)^3}}, \\ &= \frac{RT^2(v-b)(v+c)^3 + a(v-b)^2(v+c)}{RT^3(v+c)^3 - 2aT(v-b)^2}. \end{aligned} \quad (194)$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**



O coeficiente de expansão volumétrica é dado por

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p .$$

A compressibilidade isotérmica é dada por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T .$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv .$$

A primeira equação da energia é,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p , \quad (195)$$

que nesse caso fica,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{2a}{T(v+c)^2} .$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$u(T, v) = -\frac{2a}{T(v+c)} + a(T) . \quad (196)$$

Calculando  $c_V$ ,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{2a}{T^2(v+c)} + \dot{a}(T) . \quad (197)$$

O limite para densidade nula é,

$$\lim_{v \rightarrow \infty} c_V = \dot{a}(T) \equiv (c_V)_0 ,$$

e,

$$a(T) = \int (c_V)_0 dT + u_0.$$

Portanto,

$$u(T, v) = -\frac{2a}{T(v+c)} + \int (c_V)_0 dT + u_0, \quad (198)$$

e,

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{2a}{T^2(v+c)} + (c_V)_0. \quad (199)$$

### O calor específico $c_p$

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}. \quad (200)$$

### A entropia

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv, \quad (201)$$

logo,

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V &= \frac{c_V}{T} = \frac{2a}{T^3(v+c)} + \frac{(c_V)_0}{T}, \\ \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v-b} + \frac{a}{T^2(v+c)^2}. \end{aligned} \quad (202)$$

Integrando a primeira das equações acima em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$s(T, v) = -\frac{a}{T^2(v+c)} + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + b(v). \quad (203)$$

Integrando agora a segunda das equações em (202) em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$s(T, v) = R \ln(v-b) - \frac{a}{T^2(v+c)} + c(T). \quad (204)$$

Portanto,

$$s(T, v) = R \ln(v - b) - \frac{a}{T^2(v + c)} + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + s_0. \quad (205)$$

### A entalpia

A entalpia é,

$$h = u + pv, \quad (206)$$

logo,

$$h = -\frac{a(3v + 2c)}{T(v + c)^2} + \frac{RTv}{v - b} + \int (c_V)_0 dT + u_0. \quad (207)$$

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts, \quad (208)$$

logo,

$$\begin{aligned} f &= -\frac{a}{T(v + c)} - TR \ln(v - b) \\ &\quad - T \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + \int (c_V)_0 dT + u_0 - Ts_0. \end{aligned} \quad (209)$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts, \quad (210)$$

ou,

$$\begin{aligned} g &= -\frac{a}{T(v + c)} + \frac{RTv}{v - b} - TR \ln(v - b) \\ &\quad - T \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + \int (c_V)_0 dT + u_0 - Ts_0. \end{aligned} \quad (211)$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático é determinado por  $s$  constante,

$$R \ln(v - b) - \frac{a}{T^2(v + c)} + \int \frac{(c_V)_0}{T} dT + s_0 = s_1, \quad (212)$$

em que  $s_1$  é uma constante.

**O ponto crítico**

O ponto crítico é dado por,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0, \end{aligned} \quad (213)$$

que nesse caso nos dá,

$$\begin{aligned} -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{T(v+c)^3} &= 0, \\ \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{T(v+c)^4} &= 0. \end{aligned} \quad (214)$$

Resolvendo as equações acima obtemos,

$$v_c = 3b + 2c, \quad T_c = \left(\frac{8a}{27R(b+c)}\right)^{1/2}, \quad p_c = \frac{(6Ra)^{1/2}}{36(b+c)^{3/2}}. \quad (215)$$

**Variáveis adimensionais**

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}. \quad (216)$$

**O coeficiente de Joule-Kelvin**

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h. \quad (217)$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p}(\beta T - 1). \quad (218)$$

**O coeficiente de Joule**

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U, \quad (219)$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right). \quad (220)$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} \dots$$

Escrevemos a equação de estado (192) na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{av}{RT^2(v+c)^2} \equiv f(T, v).$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{1-bx} - \frac{ax}{RT^2(1+cx)^2}, \\ f'(x) &= \frac{b}{(1-bx)^2} + \frac{a(cx-1)}{RT^2(1+cx)^3}, \\ f''(x) &= \frac{2b^2}{(1-bx)^3} + \frac{2ac(2-cx)}{RT^2(1+cx)^4}, \\ f'''(x) &= \frac{6b^3}{(1-bx)^4} + \frac{6ac^2(cx-3)}{RT^2(1+cx)^5}, \\ &\dots \end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots, \\ &= + \dots, \end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned} f(0) &= 1, \\ f'(0) &= b - \frac{a}{RT^2}, \\ f''(0) &= 2b^2 + \frac{4ac}{RT^2}, \\ f'''(0) &= 6b^3 - \frac{18ac^2}{RT^2}, \\ &\dots \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned} B &= b - \frac{a}{RT^2}, \\ C &= b^2 + \frac{2ac}{RT^2}, \\ D &= b^3 - \frac{3ac^2}{RT^2}, \\ &\dots \end{aligned}$$

**O diagrama de fases**

$$\begin{aligned} p_l &= p_v, \\ g_l &= g_v, \end{aligned} \tag{221}$$

## 12 A equação de estado cúbica geral

A equação de estado geral cúbica é [3],

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)}, \tag{222}$$

com  $b, \theta, \delta, \varepsilon, \eta$  parâmetros que em geral dependem da temperatura. Exemplos dessa equação são a equação de van der Waals e de Redlich-Kwong. Calculando as derivadas da equação de estado,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \frac{R}{v-b} + \frac{RT\dot{b}}{(v-b)^2} - \frac{\dot{\theta}(v-\eta) - \theta\dot{\eta}}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\
&\quad - \frac{\theta(v-\eta)\dot{b}}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)} + \frac{\theta(v-\eta)(\dot{\delta}v + \dot{\varepsilon})}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2}, \\
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{\theta}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\
&\quad + \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)} + \frac{\theta(v-\eta)(2v + \delta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2}, \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(v-b)^3} + \frac{2\theta}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\
&\quad + \frac{2\theta(3v + \delta - \eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2} - \frac{2\theta(v-\eta)}{(v-b)^3(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\
&\quad - \frac{2\theta(v-\eta)(2v + \delta)}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2} - \frac{2\theta(v-\eta)(2v + \delta)^2}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^3}. \quad (223)
\end{aligned}$$

Derivando agora a equação de estado (222) em relação a  $T$  com  $p$  constante ( $\dot{v} = \partial v / \partial T|_p$ ),

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{R}{v-b} - \frac{RT(\dot{v} - \dot{b})}{(v-b)^2} \\
&\quad - \frac{\dot{\theta}(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} - \frac{\theta(\dot{v} - \dot{\eta})}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\
&\quad + \frac{\theta(v-\eta)(\dot{v} - \dot{b})}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)} + \frac{\theta(v-\eta)(2v\dot{v} + \dot{\delta}v + \delta\dot{v} + \dot{\varepsilon})}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2}, \\
0 &= \frac{R}{v-b} + \frac{RT\dot{b}}{(v-b)^2} - \frac{\dot{\theta}(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\
&\quad + \frac{\theta\dot{\eta}}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} - \frac{\theta(v-\eta)\dot{b}}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\
&\quad + \frac{\theta(v-\eta)(\dot{\delta}v + \dot{\varepsilon})}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2} \\
&\quad + \dot{v} \left[ -\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{\theta}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} + \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\theta(v-\eta)(2v + \delta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2} \right].
\end{aligned}$$

Portanto,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left[ \frac{R}{v-b} + \frac{RT\dot{b}}{(v-b)^2} - \frac{\dot{\theta}(v-\eta)}{(v-b)(v^2+\delta v+\varepsilon)} \right. \quad (224)$$

$$\left. + \frac{\theta\dot{\eta}}{(v-b)(v^2+\delta v+\varepsilon)} - \frac{\theta(v-\eta)\dot{b}}{(v-b)^2(v^2+\delta v+\varepsilon)} + \frac{\theta(v-\eta)(\dot{\delta v}+\dot{\varepsilon})}{(v-b)(v^2+\delta v+\varepsilon)^2} \right] \quad (225)$$

$$/ \left[ \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{\theta}{(v-b)(v^2+\delta v+\varepsilon)} \right. \quad (226)$$

$$\left. - \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)^2(v^2+\delta v+\varepsilon)} - \frac{\theta(v-\eta)(2v+\delta)}{(v-b)(v^2+\delta v+\varepsilon)^2} \right]. \quad (227)$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

como deve ser.

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

A compressibilidade isotérmica é dada por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv.$$



A primeira equação da energia é,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (228)$$

logo,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= \frac{RT^2\dot{b}}{(v-b)^2} - \frac{(T\dot{\theta} + \theta)(v-\eta) - T\theta\dot{\eta}}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\ &\quad - \frac{T\theta(v-\eta)\dot{b}}{(v-b)^2(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \\ &\quad + \frac{T\theta(v-\eta)(\dot{\delta v} + \dot{\varepsilon})}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)^2}. \end{aligned} \quad (229)$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante obtemos  $u(T, v)$ .

**O calor específico  $c_p$**

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}. \quad (230)$$

**A entropia**

A primeira equação  $TdS$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv. \quad (231)$$

**A entalpia**

$$h = u + pv. \quad (232)$$

**A energia livre de Helmholtz**

$$f = u - Ts. \quad (233)$$

**A energia livre de Gibbs**

$$g = h - Ts. \quad (234)$$

**Processos adiabáticos**

**O ponto crítico**

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0.\end{aligned}\tag{235}$$

### Variáveis adimensionais

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}.\tag{236}$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h.\tag{237}$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p}(\beta T - 1).\tag{238}$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U,\tag{239}$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right).\tag{240}$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

Escrevemos a equação ... na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \dots \equiv f(T, v).$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,

$$\begin{aligned}
 f(x) &= , \\
 f'(x) &= , \\
 f''(x) &= , \\
 f'''(x) &= , \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned}
 f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots , \\
 &= + \dots ,
 \end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned}
 f(0) &= , \\
 f'(0) &= , \\
 f''(0) &= , \\
 f'''(0) &= , \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned}
 B &= , \\
 C &= , \\
 D &= , \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

### O diagrama de fases

$$\begin{aligned}
 p_l &= p_v , \\
 g_l &= g_v ,
 \end{aligned} \tag{241}$$

**13** A equação de estado  $pv = RT + B'p$

**14** A equação de estado  $pv = RT + B'p + C'p^2$

**15** A equação de estado  $pv = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3$

Consideramos aqui outra forma de expansão virial,

$$pv = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3, \quad (242)$$

em que  $B', C', D'$  são funções da temperatura.

Derivando a equação (242) dos dois lados em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v v = R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3 + B' \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + C'2p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + D'3p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

logo,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \frac{R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3}{v - B' - 2pC' - 3p^2D'}, \\ &= p \frac{R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3}{RT - C'p^2 - 2D'p^3}. \end{aligned} \quad (243)$$

Derivando agora (242) dos dois lados em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T v + p = B' \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + C'2p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + D'3p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T,$$

portanto,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= \frac{p}{B' + 2pC' + 3p^2D' - v}, \\ &= \frac{RT + B'p + C'p^2 + D'p^3}{v(B' + 2pC' + 3p^2D' - v)}. \end{aligned} \quad (244)$$

Derivando novamente em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{1}{B' + 2pC' + 3p^2D' - v} - \frac{p}{(B' + 2pC' + 3p^2D' - v)^2} \left[ 2C' \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + 6D'p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - 1 \right]. \quad (245)$$

Derivando agora (242) dos dois lados em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3,$$

logo,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{p}(R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3), \\ &= \frac{v(R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3)}{RT + B'p + C'p^2 + D'p^3}. \end{aligned} \quad (246)$$

Podemos verificar a relação,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1.$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

logo,

$$\beta = \frac{R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3}{RT + B'p + C'p^2 + D'p^3}. \quad (247)$$

A compressibilidade isotérmica é dada por,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

logo,

$$\kappa = \frac{v - B' - 2pC' - 3p^2 D'}{RT + B'p + C'p^2 + D'p^3}. \quad (248)$$

Podemos verificar que,

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

como deve ser.

**A energia interna como função de  $T, p$**

Considerando  $u(T, p)$ ,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T dp.$$

Vimos que,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = pv\kappa - Tv\beta, \quad (249)$$

que nesse caso fica,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = -T\dot{B}' - p\frac{d}{dT}(TC') - p^2 \left[ D' + \frac{d}{dT}(TD') \right].$$

Integrando a expressão acima em relação a  $p$ , com  $T$  constante,

$$u(T, p) = -pT\dot{B}' - \frac{p^2}{2}\frac{d}{dT}(TC') - \frac{p^3}{3} \left[ D' + \frac{d}{dT}(TD') \right] + a(T) + u_0, \quad (250)$$

em que  $u_0$  é uma constante arbitrária.

**O calor específico  $c_p$**

Para  $u(T, p)$  temos a identidade termodinâmica,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = c_p - pv\beta,$$

de onde obtemos  $c_p$ ,

$$c_p = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + pv\beta.$$

No caso da equação de estado (242) essa relação nos dá,

$$c_p = R - pT\ddot{B}' - \frac{p^2}{2}T\ddot{C}' - \frac{p^3}{3}T\ddot{D}' + \dot{a}(T).$$

No limite de pressões muito baixas,

$$\lim_{p \rightarrow 0} c_p = R + \dot{a}(T) \equiv (c_p)_0, \quad (251)$$

logo,

$$\begin{aligned} \dot{a}(T) &= (c_p)_0 - R, \\ a(T) &= \int (c_p)_0 dT - RT + a_0, \end{aligned} \quad (252)$$

em que  $a_0$  é uma constante arbitrária. Portanto,

$$c_p = (c_p)_0 - pT\ddot{B}' - \frac{p^2}{2}T\ddot{C}' - \frac{p^3}{3}T\ddot{D}'. \quad (253)$$

### O calor específico $c_V$

Calculamos  $c_V$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}, \quad (254)$$

que nos dá,

$$c_V = c_p - \frac{Tv\beta^2}{\kappa} = c_p - \frac{T(R + \dot{B}'p + \dot{C}'p^2 + \dot{D}'p^3)^2}{RT - C'p^2 - 2D'p^3}. \quad (255)$$

### A entropia

A segunda equação  $TdS$  é,

$$Tds = c_p dT - Tv\beta dp,$$

logo,

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - v\beta dp.$$

Da relação acima temos,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p &= \frac{c_p}{T}, \\ \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T &= -v\beta. \end{aligned}$$

A entropia como função de  $T, p$  pode então ser escrita como,

$$s(T, p) = \int \frac{c_p}{T} dT + b(p),$$

portanto,

$$s(T, p) = \int (c_p)_0 \frac{dT}{T} - p\dot{B}' - \frac{p^2}{2}\dot{C}' - \frac{p^3}{3}\dot{D}' + b(p). \quad (256)$$

Também temos,

$$s(T, p) = - \int v\beta dp + c(T),$$

ou,

$$s(T, p) = -R \ln p - p\dot{B}' - \frac{p^2}{2}\dot{C}' - \frac{p^3}{3}\dot{D}' + c(T). \quad (257)$$

Comparando (256) e (257) temos,

$$s(T, p) = -R \ln p - p\dot{B}' - \frac{p^2}{2}\dot{C}' - \frac{p^3}{3}\dot{D}' + \int (c_p)_0 \frac{dT}{T} + s_0, \quad (258)$$

em que  $s_0$  é uma constante arbitrária.

### **A entalpia**

A entalpia é,

$$h = u + pv, \quad (259)$$

logo,

$$\begin{aligned} h &= p(B' - T\dot{B}') + \frac{p^2}{2}(C' - T\dot{C}') \\ &\quad + \frac{p^3}{3}(D' - T\dot{D}') + \int (c_p)_0 dT + a_0 + u_0. \end{aligned} \quad (260)$$

### **A energia livre de Helmholtz**

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts. \quad (261)$$

logo,



$$\begin{aligned}
f &= -RT - \frac{p^2}{2}C' - \frac{2p^3}{3}D' + RT \ln p \\
&\quad -T \int (c_p)_0 \frac{dT}{T} + \int (c_p)_0 dT + a_0 + u_0 - Ts_0.
\end{aligned} \tag{262}$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts, \tag{263}$$

portanto,

$$\begin{aligned}
g &= pB' + \frac{p^2}{2}C' + \frac{p^3}{3}D' + RT \ln p + \int (c_p)_0 dT \\
&\quad -T \int (c_p)_0 \frac{dT}{T} + a_0 + u_0 - Ts_0.
\end{aligned} \tag{264}$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático é definido por  $s$  constante,

$$-R \ln p - p\dot{B}' - \frac{p^2}{2}\dot{C}' - \frac{p^3}{3}\dot{D}' + \int (c_p)_0 \frac{dT}{T} + s_0 = s_1, \tag{265}$$

em que  $s_1$  é uma constante.

### O ponto crítico

As equações que determinam o ponto crítico são,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0, \\
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0,
\end{aligned} \tag{266}$$

ou,

$$\begin{aligned}
\frac{RT + B'p + C'p^2 + D'p^3}{v(B' + 2pC' + 3p^2D' - v)} &= 0, \\
\frac{RT + B'p + C'p^2 + D'p^3}{v(B' + 2pC' + 3p^2D' - v)^2} &= 0.
\end{aligned} \tag{267}$$

Essas equações possuem solução?

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h . \quad (268)$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1) . \quad (269)$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U , \quad (270)$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right) . \quad (271)$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} \dots ,$$

ou,

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{BRT}{v^2} + \frac{CRT}{v^3} + \frac{DRT}{v^4} \dots ,$$

$$B = ,$$

$$C = ,$$

$$D = ,$$

...

### O diagrama de fases

$$p_l = p_v ,$$

$$g_l = g_v ,$$

(272)

## 16 A equação de estado de Benedict-Webb-Rubin

Temos,

$$p = \frac{RT}{v} + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + (bRT - a) \frac{1}{v^3} + \frac{\alpha a}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp(-\gamma/v^2), \quad (273)$$

com  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$  constantes. Calculando as derivadas, começamos com  $(\partial p / \partial v)_T$ ,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= -\frac{RT}{v^2} - 2 \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^3} - 3(bRT - a) \frac{1}{v^4} \\ &\quad - \frac{6\alpha a}{v^7} - \frac{3c}{v^4 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp(-\gamma/v^2) \\ &\quad - \frac{2\gamma c}{v^6 T^2} \exp(-\gamma/v^2) \\ &\quad + \frac{2c\gamma}{v^6 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp(-\gamma/v^2), \\ &= -\frac{RT}{v^2} - 2 \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^3} - 3(bRT - a) \frac{1}{v^4} \\ &\quad - \frac{6\alpha a}{v^7} - \frac{3c}{v^4 T^2} \exp(-\gamma/v^2) \\ &\quad - \frac{3c\gamma}{v^6 T^2} \exp(-\gamma/v^2) + \frac{2c\gamma^2}{v^8 T^2} \exp(-\gamma/v^2). \end{aligned} \quad (274)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = ,$$

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

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1,$$

A expansividade volumétrica  $\beta$

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p .$$

### A compressibilidade isotérmica $\kappa$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T .$$

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ,$$

### A energia interna

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

### Os calores específicos

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa} .$$

### A entropia

primeira equação  $Tds$ ,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv .$$

### A entalpia

$$h = u + pv ,$$

### A energia livre de Helmholtz

$$f = u - Ts ,$$

### A energia livre de Gibbs

$$g = u - Ts + pv = f + pv = h - Ts ,$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h .$$

### O coeficiente de Joule

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U ,$$

### Processos adiabáticos

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é da forma,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

Escrevemos a equação (...) na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} \equiv f(T, v).$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= , \\ f'(x) &= , \\ f''(x) &= , \\ f'''(x) &= , \\ &\dots \end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots , \\ &= , \end{aligned}$$

logo,

$$\begin{aligned} B &= , \\ C &= , \\ D &= , \\ &\dots \end{aligned} \tag{275}$$

### O ponto crítico

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0. \end{aligned}$$

Calculando  $(\partial p/\partial v)_T$ ,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{v^2} - 2\left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\frac{1}{v^3} - 3(bRT - a)\frac{1}{v^4} \\
&\quad - \frac{6\alpha a}{v^7} - \frac{3c}{v^4T^2}\exp(-\gamma/v^2) \\
&\quad - \frac{3c\gamma}{v^6T^2}\exp(-\gamma/v^2) + \frac{2c\gamma^2}{v^8T^2}\exp(-\gamma/v^2). \tag{276}
\end{aligned}$$

Calculando  $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ ,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= \frac{2RT}{v^3} + 6\left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\frac{1}{v^4} + 12(bRT - a)\frac{1}{v^5} \\
&\quad + \frac{42\alpha a}{v^8} + \frac{12c}{v^5T^2}\exp(-\gamma/v^2) + \frac{12c\gamma}{v^7T^2}\exp(-\gamma/v^2) \\
&\quad - \frac{22c\gamma^2}{v^9T^2}\exp(-\gamma/v^2) + \frac{4c\gamma^3}{v^{11}T^2}\exp(-\gamma/v^2). \tag{277}
\end{aligned}$$

**Variáveis adimensionais**

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}. \tag{278}$$

**O diagrama de fases**

$$p_l = p_v,$$

$$g_l = g_v,$$

## 17 A equação de estado para radiação de corpo negro

A pressão é dada por,

$$p = \frac{u}{3}. \tag{279}$$

\*\*\*

## 18 A equação de estado ...

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = ,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = ,$$

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1 ,$$

**A expansividade volumétrica  $\beta$**

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p .$$

**A compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .$$

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V ,$$

**A energia interna**

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

**Os calores específicos**

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa} .$$

**A entropia**

primeira equação  $Tds$ ,

$$Tds = c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv .$$

**A entalpia**

$$h = u + pv ,$$

### A energia livre de Helmholtz

$$f = u - Ts,$$

### A energia livre de Gibbs

$$g = u - Ts + pv = f + pv = h - Ts,$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h.$$

### O coeficiente de Joule

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U,$$

### Processos adiabáticos

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é da forma,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

Escrevemos a equação (...) na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} \equiv f(T, v).$$

Agora expandimos  $f$  em uma série de potências em  $x = 1/v$ . Calculando as derivadas de  $f$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= , \\ f'(x) &= , \\ f''(x) &= , \\ f'''(x) &= , \\ &\dots \end{aligned}$$

Expandindo  $f$  em torno de  $x = 0$ ,

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \frac{1}{6}f'''(0)x^3 + \dots, \\ &= , \end{aligned}$$



logo,

$$\begin{aligned}
 B &= , \\
 C &= , \\
 D &= , \\
 \dots & \\
 \end{aligned} \tag{280}$$

**O ponto crítico**

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= 0, \\
 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= 0.
 \end{aligned}$$

**Variáveis adimensionais**

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}. \tag{281}$$

**O diagrama de fases**

$$\begin{aligned}
 p_l &= p_v, \\
 g_l &= g_v,
 \end{aligned}$$

## 19 A equação de estado $p = T^2/4Av^{1/2}$

Vamos considerar um sistema com equação de estado [2],

$$p = \frac{T^2}{4Av^{1/2}}. \tag{282}$$

Derivando a equação de estado,

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{T}{2Av^{1/2}}, \\
 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= -\frac{T^2}{8Av^{3/2}}, \\
 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= \frac{3T^2}{16Av^{5/2}}.
 \end{aligned} \tag{283}$$

Derivando (282) em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$0 = \frac{T}{2Av^{1/2}} - \frac{T^2}{8Av^{3/2}} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

logo,

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{4v}{T}. \quad (284)$$

Podemos verificar que,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1,$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

logo,

$$\beta = \frac{4}{T}. \quad (285)$$

A compressibilidade isotérmica é dada por,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

logo,

$$\kappa = \frac{8Av^{1/2}}{T^2} \quad (286)$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

Considerando a energia interna uma função de  $T, v$ ,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

A primeira equação da energia é,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (287)$$

logo,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{T^2}{4Av^{1/2}}. \quad (288)$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$u(T, v) = \frac{T^2 v^{1/2}}{2A} + a(T).$$

Calculamos  $c_V$ ,

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{Tv^{1/2}}{A} + \dot{a}(T),$$

em que  $a(T)$  é uma função ainda indeterminada da temperatura.

**O calor específico  $c_p$**

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa},$$

logo,

$$c_p = \frac{3Tv^{1/2}}{A} + \dot{a}(T). \quad (289)$$

**A entropia**

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv,$$

logo,

$$ds = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V &= \frac{c_V}{T} = \frac{v^{1/2}}{A} + \frac{\dot{a}(T)}{T}, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{2Av^{1/2}}. \end{aligned} \quad (290)$$

Integrando a primeira equação acima em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$s(T, v) = \frac{Tv^{1/2}}{A} + \int \frac{\dot{a}(T)}{T} dT = \frac{Tv^{1/2}}{A} + \frac{a(T)}{T} + \int \frac{a(T)}{T^2} dT + b(v). \quad (291)$$

Integrando agora a segunda equação em (290) em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$s(T, v) = \frac{Tv^{1/2}}{A} + c(T). \quad (292)$$

A entropia é portanto,

$$s(T, v) = \frac{Tv^{1/2}}{A} + \frac{a(T)}{T} + \int \frac{a(T)}{T^2} dT + s_0. \quad (293)$$

### A entalpia

A entalpia é,

$$h = u + pv,$$

logo,

$$h = \frac{3T^2v^{1/2}}{4A} + a(T). \quad (294)$$

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts,$$

ou,

$$f = -\frac{T^2v^{1/2}}{2A} - T \int \frac{a(T)}{T^2} dT - Ts_0. \quad (295)$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts,$$

logo,

$$g = -\frac{T^2v^{1/2}}{4A} - T \int \frac{a(T)}{T^2} dT - Ts_0. \quad (296)$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático é descrito por  $s$  constante,

$$\frac{Tv^{1/2}}{A} + \frac{a(T)}{T} + \int \frac{a(T)}{T^2} dT + s_0 = s_1, \quad (297)$$

em que  $s_1$  é uma constante.

### O ponto crítico

As equações que determinam o ponto crítico são,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= 0, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= 0, \end{aligned} \quad (298)$$

ou,

$$\begin{aligned} -\frac{T^2}{8Av^{3/2}} &= 0, \\ \frac{3T^2}{16Av^{5/2}} &= 0. \end{aligned} \quad (299)$$

Portanto não temos ponto crítico.

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h. \quad (300)$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1). \quad (301)$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U, \quad (302)$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right). \quad (303)$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

Escrevemos a equação de estado (282) na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{Tv^{1/2}}{4RA} \equiv f(T, v).$$

Vemos que o único termo em  $v$  é  $v^{1/2}$ , logo não temos uma expansão em série em torno de  $x = 1/v = 0$ .

## 20 O sistema definido por $c_V = BT^{1/2}$

Consideramos um sistema com calor específico dado por [2],

$$c_V = BT^{1/2}. \quad (304)$$

Usando a relação,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = c_V,$$

temos,

$$u(T, v) = \int c_V dT = \frac{2}{3}BT^{3/2} + a(v). \quad (305)$$

Calculamos a entropia da relação,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}.$$

Integrando a expressão acima,

$$s(T, v) = \int \frac{c_V}{T} dT = \int \frac{B}{T^{1/2}} dT = 2BT^{1/2} + b(v). \quad (306)$$

Usando agora a relação,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa},$$

temos,

$$\begin{aligned}
p &= \int \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dT = \int \dot{b}(v) dT + c(v), \\
p &= \dot{b}(v)T + c(v).
\end{aligned} \tag{307}$$

A energia livre de Helmholtz,  $f = u + Ts$ , é,

$$f = -\frac{4}{3}BT^{3/2} + a(v) - Tb(v). \tag{308}$$

Podemos verificar que,

$$s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v.$$

Calculando  $p$ ,

$$p = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -\dot{a}(v) + T\dot{b}(v).$$

Comparando a expressão acima com (307) obtemos,

$$c(v) = -\dot{a}(v),$$

ou,

$$a(v) = - \int c(v) dv. \tag{309}$$

A entalpia,  $h = u + pv$ , é,

$$h = \frac{2}{3}BT^{3/2} + a(v) - v\dot{a}(v) + Tv\dot{b}(v). \tag{310}$$

A energia livre de Gibbs,  $g = h - Ts$ , é,

$$g = -\frac{4}{3}BT^{3/2} + a(v) - v\dot{a}(v) - T[b(v) - v\dot{b}(v)]. \tag{311}$$

Precisamos determinar as funções  $a(v), b(v)$ . É possível?

## 21 A equação de estado $p = avT$

Consideramos a equação de estado [2],

$$p = avT. \tag{312}$$

Calculando as derivadas da equação de estado,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= av, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= aT, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T &= 0.\end{aligned}\tag{313}$$

Podemos ver das equações acima que essa equação não apresenta um ponto crítico. Derivando (312) dos dois lados em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$0 = a \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p T + av,$$

ou

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{v}{T}.\tag{314}$$

Podemos verificar que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por,

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

logo,

$$\beta = -\frac{1}{T}.\tag{315}$$

A compressibilidade isotérmica é dada por,

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

ou,

$$\kappa = -\frac{1}{aTv}.\tag{316}$$



Podemos verificar que,

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

como deve ser.

### **A energia interna e o calor específico $c_V$**

Considerando a energia interna como uma função de  $T, v$ ,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

A primeira equação da energia é,

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

logo,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = aTv - aTv = 0.$$

A energia interna depende apenas de  $T$ , e podemos escrever,

$$u(T) = \int c_V dT.$$

### **O calor específico $c_p$**

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}. \quad (317)$$

### **A entropia**

A primeira equação  $TdS$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv,$$

portanto,

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = av.$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$s(T, v) = \frac{1}{2}av^2 + b(T).$$

Calculando  $c_V$ ,

$$c_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = T \dot{b}(T). \quad (318)$$

Portanto,

$$u(T) = \int c_V dT = \int T \dot{b}(T) dT = T b(T) - \int b(T) dT.$$

### **A entalpia**

A entalpia é,

$$h = u + pv,$$

ou,

$$h = av^2 T + T b(T) - \int b(T) dT. \quad (319)$$

### **A energia livre de Helmholtz**

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts,$$

ou,

$$f = -\frac{1}{2} av^2 T - \int b(T) dT. \quad (320)$$

### **A energia livre de Gibbs**

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts,$$

ou,

$$g = \frac{1}{2} av^2 T - \int b(T) dT. \quad (321)$$

### **Processos adiabáticos**

Um processo adiabático é definido por  $s$  constante,

$$\frac{1}{2} av^2 + b(T) = s_1. \quad (322)$$

### **O coeficiente de Joule-Kelvin**

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h .$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1) .$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U ,$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right) .$$

### Os coeficientes viriais

A expansão virial para a equação de estado é,

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

Escrevemos a equação de estado (312) na forma acima,

$$\frac{pv}{RT} = \frac{av^2}{R} \equiv f(T, v) .$$

Vemos que não temos uma expansão de  $f$  em séries de potências de  $1/v$ .

## 22 A equação de estado $p = AvT^4$

Consideremos agora a equação de estado [2],

$$p = AvT^4 . \tag{323}$$

As derivadas da equação de estado são,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= 4AvT^3 , \\ \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T &= AT^4 , \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T &= 0 . \end{aligned} \tag{324}$$

Vemos que não temos ponto crítico nem expansão virial para essa equação.

Derivando a equação de estado em relação a  $T$  com  $p$  constante,

$$0 = A \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T^4 + 4AvT^3,$$

logo,

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\frac{4v}{T}. \quad (325)$$

Podemos verificar que,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1.$$

**O coeficiente de expansão volumétrica  $\beta$   
e a compressibilidade isotérmica  $\kappa$**

O coeficiente de expansão volumétrica é dado por

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

ou,

$$\beta = -\frac{4}{T}. \quad (326)$$

A compressibilidade isotérmica é dada por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

ou,

$$\kappa = -\frac{1}{AvT^4}. \quad (327)$$

Podemos verificar que

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

como deve ser.

**A energia interna e o calor específico  $c_V$**

Considerando  $u$  como uma função de  $T, v$ ,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

A primeira equação da energia é,

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

ou,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 3AvT^4.$$

Integrando a expressão acima em relação a  $v$  com  $T$  constante,

$$u(T, v) = \frac{3}{2}Av^2T^4 + a(T).$$

Calculando  $c_V$ ,

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = 6Av^2T^3 + \dot{a}(T). \quad (328)$$

**O calor específico  $c_p$**

Calculamos  $c_p$  da relação

$$c_p - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}.$$

**A entropia**

A primeira equação  $Tds$  é,

$$Tds = c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv,$$

logo,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T} = 6Av^2T^2 + \frac{\dot{a}(T)}{T}.$$

Integrando a expressão acima em relação a  $T$  com  $v$  constante,

$$s(T, v) = 3Av^2T^3 + \int \frac{\dot{a}(T)}{T} dT. \quad (329)$$

**A entalpia**

A entalpia é,

$$h = u + pv,$$

ou,

$$h = \frac{5}{2}Av^2T^4 + a(T). \quad (330)$$

### A energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é,

$$f = u - Ts,$$

ou,

$$f = -\frac{3}{2}Av^2T^4 + a(T) - T \int \frac{\dot{a}(T)}{T} dT. \quad (331)$$

### A energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs é,

$$g = h - Ts,$$

ou,

$$g = -\frac{1}{2}Av^2T^4 + a(T) - T \int \frac{\dot{a}(T)}{T} dT. \quad (332)$$

### Processos adiabáticos

Um processo adiabático é definido por  $s$  constante, ou,

$$3Av^2T^3 + \int \frac{\dot{a}(T)}{T} dT = s_1. \quad (333)$$

### O coeficiente de Joule-Kelvin

O coeficiente de Joule-Kelvin é,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h. \quad (334)$$

Vimos que podemos escrever  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{v}{c_p}(\beta T - 1). \quad (335)$$

### O coeficiente de Joule

O coeficiente de Joule é,

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U, \quad (336)$$

que pode ser escrito como,

$$\eta = \frac{1}{C_V} \left( p - \frac{\beta T}{\kappa} \right). \quad (337)$$

## References

- [1] Zemansky, *Heat and Thermodynamics...*
- [2] H. Callen, ...
- [3] M. M. Abbott, H. G. van Ness, *Thermodynamics with Chemical Applications*, 2nd. ed., Schaum's Outlines, McGraw-Hill, 1989.
- [4] I. S. Gradshteyn, I. M. Rytzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [5] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).