

9-Substâncias Puras

1 Entalpia

As leis da termodinâmica foram estabelecidas e suas consequências desenvolvidas de forma suficientemente geral para serem aplicadas a sistemas com qualquer número de coordenada. No caso em que há apenas duas coordenadas independentes, superfícies adiabáticas e isotérmicas reduzem-se a curvas planas. O sistema mais importante com duas coordenadas independentes é um sistema hidrostático, consistindo de uma única substância pura de massa constante. Uma vez escritas as equações termodinâmicas para este sistema, veremos como é simples escrever relações análogas para qualquer outro sistema de duas coordenadas.

No estudo das propriedades dos gases, a soma de U e pV apareceu várias vezes. Definimos portanto uma nova função H , chamada *entalpia*, pela relação

$$H = U + pV. \quad (1)$$

Em um processo infinitesimal, de um estado de equilíbrio inicial para um estado de equilíbrio final, temos

$$dH = dU + p dV + V dp.$$

Como

$$\delta Q = dU + p dV,$$

temos

$$dH = \delta Q + V dp. \quad (2)$$

Dividindo os dois lados da equação por dT ,

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} + V \frac{dp}{dT}.$$

A expressão acima é completamente geral. Para um processo a pressão constante,

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

Como

$$dH = dQ + V dp,$$

a variação na entalpia durante um processo isobárico é igual ao calor transferido. Portanto, em um processo isobárico,

$$H_f - H_i = Q = \int_i^f C_p dT. \quad (3)$$

Se uma substância pura sofre um processo infinitesimal reversível, a equação (2) pode ser escrita como

$$dH = T dS + V dp,$$

de onde obtemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \quad (4)$$

Uma das propriedades mais interessantes da entalpia se refere a um *processo de estrangulamento*. Imaginemos um cilindro isolado termicamente e com dois pistões não condutores nos lados opostos de uma parede porosa (figura 11.1). Entre o pistão esquerdo e a parede existe um gás a pressão p_i e volume V_i . Como o pistão direito está contra a parede, impedindo o gás de passar pela parede porosa, o estado inicial do gás é um estado de equilíbrio. Movemos agora os dois pistões simultaneamente de forma tal que uma *pressão constante* p_i é mantida do lado esquerdo da parede e uma pressão constante menor p_f é mantida do lado direito. Após o gás ter passado pela parede porosa, o estado de equilíbrio final do sistema será como mostrado na figura 11.1f. Um processo deste tipo é um processo de estrangulamento.

Um processo de estrangulamento é um processo irreversível, pois o gás passa por estados de não equilíbrio em seu caminho do estado de equilíbrio inicial para o estado de equilíbrio final. Estes estados de não equilíbrio não podem ser descritos por coordenadas termodinâmicas, mas uma conclusão interessante pode ser obtida sobre os estados de equilíbrio inicial e final. Aplicando a primeira lei a este processo,

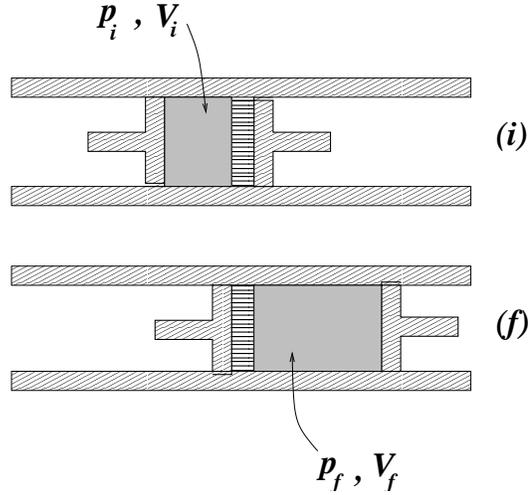


Fig. 1. Processo de estrangulamento.

$$Q = U_f - U_i + W ,$$

temos

$$Q = 0 .$$

O trabalho é dado por

$$W = \int_0^{V_f} p dV + \int_{V_i}^0 p dV .$$

Como as duas pressões permanecem constantes,

$$W = p_f V_f - p_i V_i .$$

A expressão acima é conhecida como *fluxo de trabalho*, pois representa o trabalho necessário para manter o gás fluindo. Portanto,

$$0 = U_f - U_i + p_f V_f - p_i V_i ,$$

ou

$$U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f .$$

Finalmente,

$$H_i = H_f \quad (\text{processo de estrangulamento}).$$

Em um processo de estrangulamento, portanto, as entalpias inicial e final são iguais. Não podemos afirmar que a entropia permanece constante, pois não podemos falar da entalpia de um sistema que está passando por estados de não equilíbrio. Em qualquer diagrama, um processo de estrangulamento pode ter os estados de equilíbrio inicial e final representados por pontos. Os estados intermediários, contudo, não podem ser representados.

2 As Funções de Helmholtz e de Gibbs

A *função de Helmholtz* (também chamada *energia livre de Helmholtz*) é definida como

$$F = U - T S . \quad (5)$$

Para um processo reversível infinitesimal,

$$dF = dU - T dS - S dT ,$$

e

$$T dS = dU + p dV .$$

Portanto,

$$dF = -S dT - p dV .$$

Assim, para um *processo reversível isotérmico*,

$$dF = -p dV ,$$

ou

$$F_f - F_i = - \int_i^f p dV . \quad (6)$$

Portanto a variação da função de Helmholtz durante um processo reversível isotérmico é igual ao trabalho feito *sobre* o sistema. Para um *processo reversível isotérmico e isocórico*,

$$dF = 0 ,$$

e

$$F = \text{constante} . \quad (7)$$

Estas propriedades são de interesse em química e são úteis no estudo de reações químicas que ocorrem isotermicamente e isocoricamente.

Como $dF = -S dT - p dV$, podemos calcular a entropia e a pressão,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{e} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T .$$

A *função de Gibbs* (também chamada *energia livre de Gibbs*) é definida como

$$G = H - T S .$$

Para um processo infinitesimal reversível,

$$dG = dH - T dS - S dT .$$

Como $dH = T dS + V dp$,

$$dG = -S dT + V dp , \quad (8)$$

portanto,

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad \text{e} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p .$$

Em um *processo reversível isotérmico e isobárico*,

$$dG = 0 ,$$

e

$$G = \text{constante} .$$

Este resultado é especialmente importante em relação com processos envolvendo uma mudança de fase. Sublimação, fusão e vaporização ocorrem isotermicamente e isobaricamente, e podem ser concebidos como ocorrendo reversivelmente. Durante estes processos, a função de Gibbs do sistema permanece constante. Denotando as funções molares de Gibbs de um sólido saturado, líquido saturado, e vapor saturado, respectivamente por g' , g'' , e g''' , a equação da curva de fusão é

$$g' = g'' ,$$

a equação da curva de vaporização é

$$g'' = g''' ,$$

e a equação da curva de sublimação é

$$g' = g''' .$$

No ponto triplo as duas equações valem simultaneamente,

$$g' = g'' = g''' .$$

Todos os g 's podem ser considerados como funções de p e T apenas, portanto as duas equações acima servem para determinar p e T no ponto triplo univocamente.

A função de Gibbs é de grande importância em química, pois reações químicas podem ser consideradas como ocorrendo a constantes p e T . Também é de alguma utilidade em engenharia.

3 Dois Teoremas Matemáticos

Teorema 1. Se uma relação existe entre x , y , e z , podemos imaginar z expressa como uma função de x e y ; portanto

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy .$$

Fazendo

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad e \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x ,$$

temos

$$dz = M dx + N dy ,$$

em que z , M e N são todos funções de x e y . Derivando M com respeito a y e N com respeito a x , obtemos

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad e \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}.$$

Como as duas derivadas do lado direito são iguais, segue que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (9)$$

Esta condição é conhecida como a *condição para uma diferencial exata*.

Teorema 2. Se uma quantidade f é uma função de x , y e z , e uma relação existe entre x , y e z , então f pode ser considerada como uma função de *quaisquer duas* de x , y e z . Da mesma forma, qualquer uma de x , y e z pode ser considerada como uma função de f e uma outra variável entre x , y e z . Portanto, considerando x como uma função de f e y ,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f dy.$$

Considerando y como uma função de f e z ,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz.$$

Substituindo essa expressão para dy na equação precedente, obtemos

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z \right] df + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \right] dz.$$

Mas,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f dz.$$

Igualando os termos em dz das duas últimas duas equações temos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f &= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f, \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f &= 1. \end{aligned} \quad (10)$$

4 As Equações de Maxwell

Vimos que as propriedades de uma substância pura podem ser convenientemente representadas em termos destas quatro funções:

$$\begin{aligned} &\text{Energia interna } U, \\ &\text{Entalpia } H = U + pV, \\ &\text{Função de Helmholtz } F = U - TS, \\ &\text{Função de Gibbs } G = H - TS. \end{aligned}$$

Qualquer uma destas pode ser considerada como uma função de *quaisquer duas* de p , V e T . Suponhamos por exemplo que U e S possam ser expressas como funções de V e T . Então

$$U = \text{função de } (V, T),$$

e

$$S = \text{função de } (V, T).$$

Podemos resolver a segunda equação para T em termos de S e V ; substituindo este valor de T na primeira equação, temos

$$U = \text{função de } (S, V).$$

Consequentemente, podemos ir adiante e dizer que qualquer uma das oito quantidades p , V , T , S , U , H , F e G pode ser expressa como uma função de *quaisquer duas outras*.

Imaginemos agora um sistema hidrostático sofrendo um processo infinitesimal reversível, de um estado de equilíbrio para outro:

1. A energia interna varia de acordo com

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - p dV, \\ &= T dS - p dV, \end{aligned}$$

em que U , T e p são todas consideradas funções de S e V . Podemos ver que,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (11)$$

2. A entalpia varia conforme

$$\begin{aligned}dH &= dU + p dV + V dp, \\ &= T dS + V dp,\end{aligned}$$

em que H , T e V são todas consideradas funções de S e p .

3. A função de Helmholtz varia como

$$\begin{aligned}dF &= dU - T dS - S dT, \\ &= -S dT - p dV,\end{aligned}$$

em que F , S e p são todas consideradas funções de T e V .

4. A função de Gibbs varia como

$$\begin{aligned}dG &= dH - T dS - S dT, \\ &= -S dT + V dp,\end{aligned}$$

em que G , S e V são todas consideradas funções de T e p .

Como U , H , F e G são funções suas diferenciais são diferenciais exatas do tipo

$$dz = M dx + N dy,$$

em que z , M e N são todas funções de x e y . Portanto,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Aplicando este resultado às quatro diferenciais exatas dU , dH , dF e dG temos:

1. $dU = T dS - p dV$; portanto $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$.

2. $dH = T dS + V dp$; portanto $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$.

3. $dF = -S dT - p dV$; portanto $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

4. $dG = -S dT + V dp$; portanto $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

As quatro equações no lado direito são conhecidas como *equações de Maxwell*. Não se relacionam a um processo, mas expressam relações válidas em qualquer estado de equilíbrio de um sistema hidrostático.

As equações de Maxwell são extremamente úteis, pois fornecem relações entre quantidades mensuráveis e aquelas que não podem ser medidas ou são difíceis de medir.

5 As Equações $T dS$

5.1 A Primeira Equação $T dS$

A entropia de uma substância pura pode ser imaginada como uma função de T e V , portanto,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV,$$

e

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Como $T dS = \delta Q$ para um processo reversível, segue que

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

E da terceira equação de Maxwell,

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

portanto

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (12)$$

Chamamos a equação acima de *primeira equação $T dS$* . Ela é útil de várias maneiras. Por exemplo, considere uma expansão reversível isotérmica de 1 mol

de um gás de van der Waals, de um volume v_i a um volume v_f . Quanto calor é transferido?

Para 1 mol,

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

Usando a equação de estado de van der Waals,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

e

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

assim,

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

Como T é constante, $c_V dT = 0$; o processo é reversível, logo $q = \int T ds$. Portanto,

$$q = RT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v-b},$$

e finalmente

$$q = RT \ln \frac{v_f - b}{v_i - b}.$$

Podemos obter outros resultados da primeira equação TdS :

(a) *Varição de volume isotérmica reversível.* Temos $dT = 0$, logo,

$$T dS = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

O calor trocado é

$$Q = \int T dS = T \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = T \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV,$$

em que T é constante. Podemos efetuar a integração se conhecemos a dependência de β e κ com o volume. Para um sólido ou um líquido, β e κ podem ser substituídos pelos seus valores médios, \bar{V} e $\bar{\beta}$, e retirados do sinal de integração. Portanto,

$$Q \cong T \frac{\bar{\beta}}{\bar{\kappa}} (V_f - V_i),$$

em que a barra denota o valor médio.

(b) *Varição de volume adiabática reversível.* Temos $dS = 0$, logo,

$$C_V dT = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Obtemos portanto outra derivada útil,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -\frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -\frac{\kappa C_V}{\beta T}. \quad (13)$$

Para variações pequenas,

$$C_V \Delta T \cong -T \frac{\beta}{\kappa} \Delta V,$$

e podemos aproximar a variação de temperatura como

$$\Delta T \cong -\frac{\bar{\beta} T}{\bar{\kappa} C_V} (V_f - V_i).$$

5.2 A Segunda Equação TdS

Se a entropia de uma substância pura é considerada como uma função de T e p , então

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp,$$

e

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

Portanto, considerando p constante obtemos,

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

Da quarta equação de Maxwell,

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

portanto

$$T dS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (14)$$

Esta é a *segunda equação T dS*. Algumas aplicações importantes da segunda equação $T dS$:

(a) *Variação de pressão isotérmica reversível*. Quando T é constante,

$$T dS = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp,$$

e o calor trocado é

$$Q = -T \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = -T \int_{p_i}^{p_f} \beta V dp.$$

A integral acima pode ser calculada se conhecemos a dependência de V e β com a pressão. Para um líquido ou sólido, nem V ou β são muito sensíveis a variações de pressão. Assim, substituímos V e β por seus valores médios, obtendo

$$Q = -T \bar{V} \bar{\beta} \int_{p_i}^{p_f} dp = -T \bar{V} \bar{\beta} (p_f - p_i).$$

Consideremos por exemplo um aumento de pressão, isotérmico e reversível, de 0,015 l de mercúrio a 0°C. Para os valores $T = 273$ K, $\bar{V} = 0,015$ l, $\bar{\beta} = 178 \times 10^{-6}$ grau⁻¹, $p_i = 0$, $p_f = 1\,000$ atm, o calor transferido é

$$\begin{aligned} Q &= -(273 \text{ K}) (0,015 \text{ l}) (178 \times 10^{-6} \text{ grau}^{-1}) (10^3 \text{ atm}) \\ &= -0,731 \cdot \text{atm} = -0,73 \times 101 \text{ J} = -73,73 \text{ J}. \end{aligned}$$

Podemos comparar o calor liberado com o trabalho realizado durante a compressão,

$$W = \int p dV .$$

A temperatura constante,

$$W = \int \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T p dp .$$

Lembrando que a compressibilidade isotérmica é

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

obtemos

$$W = - \int_{p_i}^{p_f} V \kappa p dp .$$

A compressibilidade isotérmica também é bastante insensível a variações de pressão. Substituindo V e κ pelos valores médios \bar{V} e $\bar{\kappa}$, obtemos

$$W = -\bar{V} \bar{\kappa} \int_{p_i}^{p_f} p dp = -\frac{1}{2} \bar{V} \bar{\kappa} (p_f^2 - p_i^2) .$$

Para o valor numérico $\bar{\kappa} = 3,88 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$, obtemos

$$W = -\frac{1}{2} (0,015 \text{ l}) (3,88 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}) (10^6 \text{ atm}^2) = -0,0291 \text{ l} \cdot \text{atm} = -2,94 \text{ J} .$$

A variação na energia interna é

$$\Delta U = Q - W = -73,73 \text{ J} + 2,94 \text{ J} = -70,79 \text{ J} .$$

(b) *Variação de pressão adiabática reversível.* Como a entropia permanece constante,

$$T dS = 0 = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp ,$$

ou

$$dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \frac{T V \beta}{C_p} dp .$$

Da expressão acima obtemos outra derivada útil,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T V \beta}. \quad (15)$$

Para variações pequenas temos

$$\Delta T = \frac{T \bar{V} \bar{\beta}}{\bar{C}_p} (p_f - p_i).$$

Por exemplo, consideremos o aumento de pressão de forma adiabática, de zero a 1 000 atm sobre 0,015 l de mercúrio a 0°C. O calor específico do mercúrio é $c_p = 0,139 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, e sua densidade é $\rho = 13,56 \text{ g/cm}^3$, portanto a capacidade térmica correspondente a essa quantidade de mercúrio é

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= c_p m = c_p \rho V, \\ &= (0,139 \text{ J/g}\cdot\text{K})(13,56 \text{ g/cm}^3)(0,015 \text{ l}) \frac{1\,000 \text{ cm}^3}{1 \text{ l}} = 28,27 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

A variação de temperatura é

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{(273,15 \text{ K})(0,015 \text{ l})(178 \times 10^{-6} / \text{grau})(10^3 \text{ atm})}{28,27 \text{ J/K}} \\ &= 0,026 \text{ K} \frac{\text{l}\cdot\text{atm}}{\text{J}}, \\ &= 0,026 \times 101 \text{ K} = 2,60 \text{ K}. \end{aligned}$$

5.3 A Terceira Equação TdS

Considerando a entropia como uma função de p e V , temos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV,$$

e

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV.$$

Em um processo reversível a pressão constante,

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV.$$

Como $T dS = \dot{d}Q$,

$$C_p \equiv \left(\frac{\dot{d}Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \frac{dV}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Portanto,

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

Em um processo reversível a volume constante,

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp.$$

Como $T dS = \dot{d}Q$,

$$C_V \equiv \left(\frac{\dot{d}Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \frac{dp}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Portanto,

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V.$$

Obtemos assim a *terceira equação* $T dS$,

$$T dS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (16)$$

Consideremos algumas aplicações da terceira equação $T dS$:

(a) *Varição de volume isobárica reversível.* Como $T dS = \dot{d}Q$, temos, fazendo $dp = 0$,

$$Q = \int_{V_i}^{V_f} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{C_p}{V \beta} dV.$$

Se conhecemos a dependência de β e C_p com o volume podemos fazer a integração acima. Se as variações de β e C_p são desprezíveis, obtemos

$$Q \cong \frac{\bar{C}_p}{\bar{\beta}} \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{\beta}} \ln(V_f/V_i).$$

(b) *Varição de pressão isocórica reversível.* Neste caso temos $T dS = \dot{d}Q$ e $dV = 0$,

$$Q = \int_{p_i}^{p_f} C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp = \int_{p_i}^{p_f} \frac{\kappa C_V}{\beta} dp.$$

Nos casos em que κ , C_V e β podem ser considerados constantes,

$$Q \cong \frac{\bar{\kappa} \bar{C}_V}{\beta} \int_{p_i}^{p_f} dp = \frac{\bar{\kappa} \bar{C}_V}{\beta} (p_f - p_i).$$

(c) *Varição de volume e de pressão adiabática reversível.* Fazendo $dS = 0$,

$$T dS = 0 = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV,$$

ou

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV.$$

Obtemos assim outra derivada útil,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{C_p}{\kappa V C_V}. \quad (17)$$

Para pequenas variações,

$$\frac{\bar{\kappa} \bar{C}_V}{\beta} dp \cong -\frac{\bar{C}_p}{\beta} \frac{dV}{V},$$

ou

$$\bar{\kappa} \bar{C}_V dp \cong -\bar{C}_p \frac{dV}{V},$$

que leva a

$$\Delta p = -\frac{\bar{C}_p}{\bar{\kappa} \bar{C}_V} \ln(V_f/V_i).$$

6 As Equações da Energia

6.1 A Primeira Equação da Energia

Se uma substância pura sofre um processo infinitesimal reversível entre dois estados de equilíbrio, a variação na energia interna é

$$dU = T dS - p dV .$$

Dividindo por dV ,

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - p ,$$

em que U , S e p são consideradas como funções de T e V . Se T é mantida constante, então as derivadas tornam-se derivadas parciais, e

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

Usando a terceira equação de Maxwell, $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$, obtemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p . \quad (18)$$

A equação acima é chamada a *primeira equação da energia*. Vamos ver dois exemplos da sua utilidade.

(a) *Gás ideal*. Temos

$$\begin{aligned} p &= \frac{n R T}{V} , \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{n R}{V} , \text{ logo,} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \frac{n R}{V} - p = 0 . \end{aligned}$$

Portanto U não depende de V , mas é uma função da temperatura apenas.

(b) *Gás de van der Waals*. Temos, para um mol,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

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

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

Assim,

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

e

$$u = \int c_V dT - \frac{a}{v} + \text{const.}$$

Vemos que a energia interna de um gás de van der Waals aumenta com o volume, mantendo a temperatura constante.

6.2 A Segunda Equação da Energia

Consideremos agora a dependência da energia interna com a pressão. Temos

$$dU = T dS - p dV.$$

Dividindo por dp ,

$$\frac{dU}{dp} = T \frac{dS}{dp} - p \frac{dV}{dp},$$

em que U , S e V são consideradas funções de T e p . Mantendo a temperatura constante, as derivadas tornam-se derivadas parciais,

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

Usando a quarta equação de Maxwell, $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$, obtemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (19)$$

A equação acima é chamada a *segunda equação da energia*.

7 As Equações da Capacidade Térmica

Igualando a primeira e a segunda equação $T dS$,

$$C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp;$$

resolvendo para dT ,

$$dT = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_p - C_V} dV + \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p - C_V} dp.$$

Como

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp,$$

temos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_p - C_V},$$

e

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p - C_V}.$$

Ambas as equações acima conduzem a

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Usando o resultado

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

obtemos finalmente

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (20)$$

Esta é uma das equações mais importantes da termodinâmica, mostrando que:

1. Como $(\partial p/\partial V)_T$ é sempre negativa para todas as substâncias conhecidas e $(\partial V/\partial T)_p^2$ deve ser positiva, então $C_p - C_V$ não pode ser negativa; assim, C_p nunca pode ser menor do que C_V .
2. No limite $T \rightarrow 0$, $C_p \rightarrow C_V$; portanto, *no zero absoluto as duas capacidades térmicas são iguais*.
3. $C_p = C_V$ se $(\partial V/\partial T)_p = 0$. Temos como exemplo água a 4°C, em que sua densidade é máxima e $C_p = C_V$.

As medidas em laboratório da capacidade térmica de sólidos e líquidos geralmente são feitas a pressão constante, sendo obtido o valor de C_p . A medida de C_V de um sólido ou líquido é extremamente difícil. Uma equação para a diferença nas capacidades térmicas é bastante útil para calcularmos C_V em termos de C_p . A equação acima pode ser escrita na forma

$$C_p - C_V = \frac{TV \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T},$$

ou

$$C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}. \quad (21)$$

Como exemplo, vamos calcular o calor específico molar a volume constante do mercúrio a 0°C e pressão de 1 atm. Experimentalmente temos $c_p = 27,71$ J/K, $v = 0,0147$ l/mol, $\beta = 181 \times 10^{-6}$ /grau, $\kappa = 3,94 \times 10^{-6}$ /atm, logo,

$$\begin{aligned} c_p - c_V &= \frac{(273,15 \text{ K})(0,0147 \text{ l/mol})(181 \times 10^{-6}/\text{grau})^2}{3,94 \times 10^{-6} / \text{atm}}, \\ &= 0,0334 \text{ l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{grau}, \\ &= 3,37 \text{ J/mol} \cdot \text{grau}, \end{aligned}$$

e temos

$$c_V = 27,71 - 3,37 = 24,34 \text{ J/mol} \cdot \text{grau}.$$

Finalmente, $\gamma = \frac{c_p}{c_V} = 1,14$.

Das duas primeiras equações TdS ,

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

$$T dS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp,$$

obtemos, a S constante,

$$C_V dT_S = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV_S,$$

e

$$C_p dT_S = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp_S.$$

Dividindo a segunda equação pela primeira,

$$\frac{C_p}{C_V} = - \frac{(\partial V / \partial T)_p}{(\partial p / \partial T)_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S.$$

O primeiro fator no membro da direita é igual a $-(\partial V / \partial p)_T$, portanto,

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{(\partial p / \partial V)_S}{(\partial p / \partial V)_T}.$$

Definindo a *compressibilidade adiabática* como

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

junto com a compressibilidade isotérmica κ , chegamos a

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S}.$$

References

- [1] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1968).
- [2] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, Singapore (1965).

- [3] T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1986).
- [4] T. L. Hill, *Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications*, Dover, New York (1956).
- [5] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, New York (1995).
- [6] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York and London (1964).
- [7] E. Fermi, *Thermodynamics*, 2nd ed., Dover, New York (1952).
- [8] E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Dover, New York (1952).
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1958).
- [10] R. Gautreau, W. Savin, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Modern Physics*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1999).
- [11] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Singapore (1987).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [13] W. J. Moore, *Físico-Química*, LTC e EDUSP, Rio de Janeiro (1968).
- [14] R. K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- [15] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations in Physics*, Academic Press, New York and London (1964s).
- [16] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integral, Series, and Products*, 5th ed., Academic Press, San Diego (1994).
- [17] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, *Schaum's Outline of Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (2009).
- [18] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Fourier Analysis with Applications to Boundary Value Problems*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [19] M. R. Spiegel, *Schaum's Outline of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*, McGraw-Hill, New York (1971).
- [20] M. M. Abbott, H. G. van Ness, *Schaum's Outline, Thermodynamics with Chemical Applications*, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York (1972).
- [21] M. C. Potter, C. W. Somerton, *Schaum's Outline, Theory and Problems of Thermodynamics for Engineers*, McGraw-Hill, New York (1993).