

08 Métodos e aplicações simples

8.1 O método dos potenciais

Os potenciais termodinâmicos fornecem um método para resolver problemas da termodinâmica. Podemos aplicar o teorema de Clairaut e Schwarz nos coeficientes das diferenciais dos potenciais termodinâmicos e obtemos assim um grande número de relações termodinâmicas. Estas relações são chamadas *relações de Maxwell*. Por exemplo, da diferencial dH obtemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (8.1.1)$$

ou da diferencial dF

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (8.1.2)$$

etc. O método dos potenciais termodinâmicos aproveita estas relações para resolver problemas de forma sistemática. A estratégia de solução é partir do potencial cujas variáveis naturais são especialmente adaptadas ao problema.

8.1.1 Cálculo de $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ para um fluido

B.Lesche

Já vimos um exemplo da técnica dos potenciais na seção 7.3 em que usamos o teorema de Clairaut e Schwarz com a diferencial dF para calcular $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Também usamos esta técnica já na seção 5.4, mas sem mencionar que usamos um potencial termodinâmico. Para apresentar mais um exemplo, vamos agora calcular a derivada $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ que interessa para a determinação da entalpia e para o efeito Joule-Thomson.

As coordenadas do problema são P e T (pois queremos calcular uma derivada do tipo $\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T$). Então o ponto de partida deve ser o potencial G . Temos

$$dG = -S dT + V dP \quad (8.1.3)$$

O teorema de Clairaut e Schwarz fornece a relação de Maxwell

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8.1.4)$$

Por outro lado temos

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (8.1.5)$$

e então

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \frac{P}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \\ &= \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial(VP)}{\partial P}\right)_T \right\} - \frac{V}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \frac{V}{T} \end{aligned} \quad (8.1.6)$$

Inserindo isto em (8.1.4), obtemos

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (8.1.7)$$

O lado direito pode ser calculado a partir da equação térmica de estado e a equação (8.1.7) é o resultado desejado. Repare a semelhança com a equação (5.1.18) !

Podemos ainda usar este resultado e a equação (7.4.4) para determinar uma equação para as curvas $H = const.$ (as quais são de interesse para o efeito Joule-Thomson). Temos com (7.4.4) e (7.4.6).

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (8.1.8)$$

Aplicando esta diferencial num vetor $\vec{a} = \frac{1}{\epsilon} \overline{\delta T = \epsilon \setminus H}$, que é tangencial à curva $H = const.$, obtemos

$$0 = C_p + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \quad (8.1.9)$$

ou

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H = \frac{C_p}{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V} \quad (8.1.10)$$

As grandezas do lado direito são de fácil acesso experimental e as curvas $H = const.$ obtemos então integrando a equação diferencial (8.1.10).

8.1.2 Cálculo de $C_p - C_v$

Outro exemplo do método pode ser explorado no seguinte exercício que obtém o antigo resultado (5.3.17) de outra forma.

A capacidade térmica a volume constante é definida como

$$C_v \stackrel{def.}{=} \frac{1}{\epsilon} \overline{Q} \left[\overline{\delta T = \epsilon \setminus V} \right]$$

onde $\overline{\delta T = \varepsilon \backslash V}$ é o vetor de deslocamento na direção $V=const.$ que resulta na variação infinitesimal da temperatura $\delta T = \varepsilon$ e \overline{Q} é a forma diferencial do calor reversível. Analogamente a capacidade térmica à pressão constante é definida como

$$C_p \stackrel{def.}{=} \frac{1}{\varepsilon} \overline{Q}[\overline{\delta T = \varepsilon \backslash P}]$$

- Use a definição da entropia (a diferencial da entropia) para escrever C_V e C_p em termos de derivadas da entropia e em seguida escreva $C_p - C_V$ em termos destas derivadas.
- Transforme para o sistema de coordenadas T, V .
- Escolha uma relação de Maxwell de um potencial termodinâmico adequado que permita transformar $C_p - C_V$ numa expressão que contenha apenas grandezas oriundas da equação de estado térmica (aquela que relaciona V, P e T).

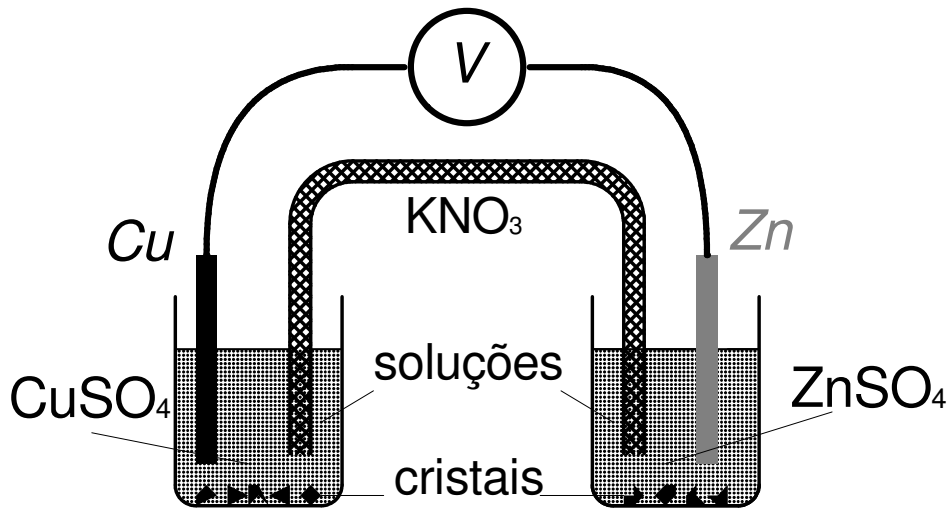
8.1.3 A célula eletroquímica

Para praticar mais o método dos potenciais, analisaremos uma célula eletroquímica. Um bom exemplo deste tipo de sistema é a célula de Daniel. Ela consiste de duas partes chamadas semi-células. Uma é um recipiente com uma solução aquosa de sulfato de cobre e uma barra de cobre mergulhada dentro dela. A outra é uma solução de sulfato de zinco e uma barra de zinco mergulhada nela. Ambos os metais podem passar em forma de íon para a solução e inversamente os íons podem perder sua carga e se depositar no metal. As equações (8.1.11) e (8.1.12) descrevem estas reações:



Como ambas as reações envolvem transporte de carga elétrica a condição de equilíbrio envolve campo elétrico nas interfaces metal – solução. Para poder medir a diferença de potencial associada a estes campos, precisamos estabelecer alguma ligação elétrica entre as duas soluções. Os fios de um voltímetro podem ser ligados sem problemas nas barras de cobre e de zinco. Enfiar os fios do voltímetro direto em uma das soluções seria um tanto problemático porque os metais dos fios iriam também fazer alguma reação química. Uma maneira de ligar as soluções eletricamente sem permitir que as soluções se misturem é com ajuda de uma ponte salina. Uma ponte salina é uma solução, geralmente de KCl ou KNO_3 , contida num tubo de vidro junto com uma substância gelatinosa. O KNO_3 não altera as reações (8.1.11) e (8.1.12) apreciavelmente. A figura 8.1 mostra uma célula de Daniel. Os cristais mostrados no fundo dos recipientes não são obrigatórios. Β.ΛΕΟΩΥΓΓΕ Eles podem ser usados para garantir certas concentrações das soluções independentes do estado de carregamento da célula.

Fig. 8.1 Célula de Daniel.



Com um voltímetro ideal, cuja resistência interna seria infinita e que não deixa passar carga elétrica, mediríamos a força eletromotriz \mathcal{E} da célula. Lembramos que a força eletromotriz é definida pela lei de Ohm generalizada que envolve um termo de ordem zero na expressão da corrente:

$$I = I_0 + \frac{V}{R_{\text{int}}} \equiv \frac{\mathcal{E}}{R_{\text{int}}} + \frac{V}{R_{\text{int}}} \quad (8.1.13),$$

onde R_{int} é a resistência interna da célula. No caso da célula de Daniel, vamos contar correntes como positivas se elas correspondem a um transporte de uma carga positiva do bastão de Zinco para dentro da solução sem passar pelo circuito externo. Bombeando uma carga elétrica infinitesimal δq_{el} contra o campo elétrico (fora da célula ou a favor do campo dentro da célula) com a ajuda de alguma fonte de voltagem V , faríamos o trabalho elétrico $V\delta q_{el}$. No limite de um processo reversível, a corrente seria zero e a voltagem da fonte externa seria igual ao negativo da força eletromotriz da célula de Daniel (compare com a equação (8.1.13)). Desta forma a diferencial da energia interna da célula fica

$$dU = TdS - PdV - \mathcal{E}dq_{el} \quad (8.1.14).$$

Em experiências quantitativas, vamos naturalmente controlar a temperatura e normalmente será tudo feito num ambiente com pressão atmosférica. Nestas condições passa calor entre reservatório térmico e célula. Seria difícil medir a quantidade de calor trocado. Nesta situação as relações termodinâmicas podem ajudar substancialmente. Com a célula mergulhada num reservatório térmico e num ambiente com $P=const.$ seria adequado considerar a entalpia livre no lugar da energia interna pois ela usa as variáveis T e P :

$$dG = -SdT + VdP - \mathcal{E}dq_{el} \quad (8.1.15).$$

Desta diferencial, obtemos com o teorema de Clairaut e Schwarz

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q_{el}}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{q_{el},P} \quad (8.1.16).$$

Para finalidades práticas este é um resultado muito importante. Para apreciá-lo devidamente, devemos interpretar as grandezas. Vamos ainda multiplicar a equação (8.1.16) pela temperatura. A grandeza

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial q_{el}}\right)_{T,P} \quad (8.1.17)$$

Pode ser interpretada da seguinte forma: esta grandeza resulta da aplicação do vetor dual $\bar{Q} = TdS$ no vetor infinitesimal

$$\bar{a} = \frac{1}{\varepsilon} \overline{\delta q_{el} = \varepsilon \backslash T, P} \quad (8.1.18)$$

Temos

$$\bar{Q}[\bar{a}] = \frac{TdS \left[\overline{\delta q_{el} = \varepsilon \backslash T, P} \right]}{\varepsilon} = T\left(\frac{\partial S}{\partial q_{el}}\right)_{T,P} \quad (8.1.19)$$

Então para medirmos esta grandeza, teríamos que passar carga reversivelmente pela célula tendo ela imersa num banho-maria de temperatura T e medir a quantidade de calor trocada entre o banho e a célula. Depois teríamos que dividir o calor observado pela carga que passou. Esta grandeza é importante; ela entra na determinação da entalpia da reação – grandeza que os químicos utilizam para caracterizar uma reação. Mas como poderíamos medir a quantidade de calor trocada com o reservatório com razoável precisão? Geralmente medidas calorimétricas são muito imprecisas. A relação termodinâmica (8.1.16) fornece agora um método extremamente preciso e fácil para se determinar esta grandeza:

$$\bar{Q}[\bar{a}] = T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{q_{el},P} \quad (8.1.20)$$

Basta observar com um bom voltímetro como a força eletromotriz da célula muda quando se altera a temperatura um pouco, mantendo a pressão constante e sem deixar passar carga.

Veremos ainda como este resultado entra na determinação da entalpia de reação. Temos

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP - \mathcal{E}dq_{el} = \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{q_{el},P} dT + \left\{ T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{q_{el},T} + V \right\} dP + \left\{ T\left(\frac{\partial S}{\partial q_{el}}\right)_{T,P} - \mathcal{E} \right\} dq_{el} \quad (8.1.21) \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{q_{el},P} dT + \left\{ T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{q_{el},T} + V \right\} dP + \left\{ T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{q_{el},P} - \mathcal{E} \right\} dq_{el} \end{aligned}$$

Se deixarmos a reação



correr até depositar um mol de cobre (ou equivalentemente até dissolver um mol de zinco) passa uma carga elétrica de $q_{el} = q_e 2N_A = 1,9297 \times 10^5 \text{ As}$. Com $T = \text{const.} = 273 \text{ K}$ e $P = \text{const.}$ e com os dados experimentais da célula de Daniel

$$\mathcal{E}_{\text{Daniel}}(T = 273 \text{ K}, P = 1 \text{ atm.}) = 1,0934 \text{ V} \quad (8.1.23)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{Daniel}}}{\partial T} \right)_{T=273 \text{ K}, P=1 \text{ atm.}} = -0,453 \times 10^{-3} \text{ VK}^{-1} \quad (8.1.24)$$

obtemos para a entalpia da reação

$$\begin{aligned} \Delta H &= \left((-0,453 \times 10^{-3} \text{ VK}^{-1}) \times 273 \text{ K} - 1,0934 \text{ V} \right) \times 1,9297 \times 10^5 \text{ As/mol} = \\ &= -2,35 \times 10^5 \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (8.1.25)$$

A parcela do calor (8.1.19) neste resultado, que seria difícil de se medir calorimetricamente, contribui com aproximadamente 11%. Então trata-se de uma parcela apreciável que pode ser determinada com muita facilidade pela relação termodinâmica (8.1.16). A tabela 8.1 fornece dados de outras células eletroquímicas reversíveis:

Tabela 8.1

Reação	T/K	\mathcal{E}/V	$(\partial \mathcal{E} / \partial T) \times \text{K/mV}$	$\Delta H \times \text{mol/kJ}$
$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$	273	1,0934	-0,453	-235
$\text{Zn} + 2(\text{Ag}^+ \text{Cl}^-) \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{Cl}_2^- + 2\text{Ag}$	273	1,0171	-0,210	-207
$\text{Cd} + 2(\text{Ag}^+ \text{Cl}^-) \rightarrow \text{Cd}^{2+} \text{Cl}_2^- + 2\text{Ag}$	298	0,6753	-0,650	-168
$\text{Pb} + 2(\text{Ag}^+ \text{Cl}^-) \rightarrow \text{Pb}^{2+} \text{Cl}_2^- + 2\text{Ag}$	298	0,4900	-0,186	-105
$\text{Pb} + 2(\text{Hg}^+ \text{Cl}^-) \rightarrow \text{Pb}^{2+} \text{Cl}_2^- + 2\text{Hg}$	298	0,5356	+0,145	-96,0
$\text{Pb} + 2(\text{Ag}^+ \text{I}^-) \rightarrow \text{Pb}^{2+} \text{I}_2^- + 2\text{Ag}$	298	0,2135	-0,173	-51,1
$\text{Ag} + \text{Hg}^+ \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ag}^+ \text{Cl}^- + \text{Hg}$	298	0,0455	+0,338	+5,45

A célula eletroquímica é um bom exemplo da afirmação sobre escalas de tempo que fizemos na introdução no início deste livro. Se olharmos para a célula de Daniel durante alguns minutos, não percebemos nenhuma mudança enquanto não permitirmos passagem de corrente no circuito externo. Numa escala de tempo de alguns minutos ou até mesmo alguns dias, podemos julgar a célula como um sistema em equilíbrio. Mas se deixarmos a célula guardada sem corrente no circuito externo durante 10 ou 20 anos, teremos uma surpresa desagradável. O sulfato de cobre iria difundir através da ponte de sal para o recipiente com zinco e lá o cobre iria se depositar no eletrodo de zinco. O eletrodo de zinco por sua vez se dissolveria. Tudo isto seria acompanhado por uma corrente elétrica. Mas desta vez a corrente não passaria por um circuito externo podendo ser aproveitado para realização de trabalho. A corrente passaria diretamente do cobre para o zinco. Percebemos que é essencial para o funcionamento da célula que um processo que levaria o sistema para um equilíbrio final ocorresse tão devagar que durante o tempo de utilização da célula este processo pudesse ser ignorado.

8.1.4 A mola e a borracha

Com o exemplo da célula eletroquímica em mente o seguinte exercício deve ser agora muito fácil.

Uma mola está pendurada verticalmente com uma massa pendurada na extremidade. No equilíbrio a mola exerce uma força $\vec{F} = f \hat{i}$ sobre a massa ($f < 0$; usamos um eixo x apontando verticalmente para baixo e \hat{i} é o vetor unitário apontando nesta direção). A posição do fim da mola é descrita por uma coordenada espacial x . Quando aumentarmos o valor da massa um pouquinho o fim da mola desce um δx . Na Física Básica I e II falamos que neste processo a energia elástica da mola aumenta por $-f \delta x$. Mas temos que considerar também a possibilidade de haver transferências de calor para a mola. Então, o balanço total de energia da mola pode ser escrito como

$$dU = TdS - f dx.$$

A velha equação da Física I e II

$$f = -k \times (x - \bar{x})$$

é a equação térmica de estado da mola, onde \bar{x} é a posição natural do fim da mola e k é a constante da mola. k é constante em relação ao x , mas pode depender da temperatura. Vamos supor que vale

$$k(T) = k_0 + k_1 \times (T - T_0)$$

com $k_0 = 10^4 \text{ N m}^{-1}$ e $k_1 = 1,0 \text{ N K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ e $T_0 = 300 \text{ K}$. Calcule quanto calor absorve a mola de um banho térmico de temperatura $T_0 = 300 \text{ K}$ quando esticamos a mola reversível e isotermicamente por $\delta x = 1 \text{ cm}$ a partir da posição original $x = \bar{x} + 5 \text{ cm}$. (considere 1cm como infinitesimal).

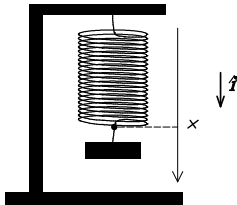


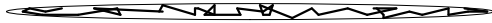
Fig. 8.2 Mola pendurada com definição de coordenada x .

O leitor deve ter percebido que a solução deste último exercício usa a relação de Maxwell correspondente à energia livre da mola: $(\partial S / \partial x)_T = (\partial f / \partial T)_x$. É interessante expressar a derivada $(\partial f / \partial T)_x$ ainda em termos de outras derivadas envolvendo x . Com a (2.5.7) temos:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_f \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_T = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_f k \quad (8.1.26).$$

Para a maioria das substâncias elásticas, temos $(\partial x / \partial T)_f > 0$ (dilatação térmica) e desta forma resulta $(\partial S / \partial x)_T > 0$. Mas existem exceções: para borracha podemos ter $(\partial x / \partial T)_f < 0$! Se pendurarmos uma massa num barbante de borracha, a massa se eleva

quando aquecermos o barbante. Então para a borracha a entropia diminui quando a esticarmos isotermicamente. Este comportamento da borracha tem uma explicação em termos da interpretação estatística da entropia. A borracha consiste de pequenas bolhinhas, sendo cada bolhinha uma macromolécula em forma de um fio comprido caoticamente



enovelado como mostra a figura 8.3 . Quando se estica a borracha a bolinha é deformada adquirindo um formato alongado. É bastante intuitivo que neste formato alongado o fio possa adquirir menos formas do que no formato original redondo. Desta maneira o número de microestados diminui na deformação da borracha.

Fig. 8.3 Molécula de borracha (formato original e esticado). B.Lesche

Sugestão: Calcule o que deve acontecer com a temperatura de uma fita de borracha numa deformação adiabática (fita esticada no ar rapidamente). Compre fitas de borracha em lojas de materiais esportivos ou bexigas de borracha e experimente! Uma boa forma de evidenciar mudanças de temperatura da fita qualitativamente é pressionando-la contra a pele entre nariz e boca. Esta parte do nosso corpo tem muita sensibilidade térmica.

8.1.5 Resumo

Quando olharmos os exemplos discutidos nesta sessão, percebemos os seguintes traços comuns: Em todos, troca-se uma grandeza do “reino calórico” ou “energético” por grandezas do “reino da equação de estado térmico” Com o reino calórico nos referimos às grandezas U, Q, H, S, C_v, C_p . No reino da equação de estado térmico, temos a temperatura e grandezas ligadas ao trabalho como força e deslocamento, pressão e volume, força eletromotriz e carga deslocada. Geralmente as grandezas do reino da equação de estado são mais fáceis de medir e a possibilidade de substituir grandezas do reino energético por grandezas do outro é de grande valor prático.

8.2) O método dos ciclos

Na seção anterior, vimos o método dos potenciais que foi desenvolvido por Gibbs. Não poderíamos deixar de descrever também um método mais antigo para a resolução de problemas da termodinâmica: o método dos ciclos.

No método dos ciclos, constrói-se um ciclo reversível que contém as grandezas desejadas de alguma forma e usa-se a segunda lei $\oint \bar{Q}/T = 0$. Para um ciclo de Carnot isto significa que o rendimento do ciclo é $\eta = \Delta T/T$ e especialmente para ciclos isotérmicos podemos concluir que o trabalho fornecido pelo ciclo tem que ser zero. Desta informação pode-se obter a informação sobre a grandeza desejada se o ciclo foi bem escolhido. O método requer uma boa intuição física para a escolha apropriada do ciclo. Neste ponto reside a

beleza deste método. Nos exemplos que seguem, usaremos trabalho \tilde{W} sempre com a convenção de sinal da figura 4.10.

8.2.1 Cálculo de $(\partial U / \partial V)_T$ com o método dos ciclos

Veremos um exemplo. Já calculamos $(\partial U / \partial V)_T$ duas vezes: numa vez a partir da diferencial dS transformando coordenadas com a regra de cadeia para as variáveis V e T e noutra vez, com dF . Agora vamos ilustrar o método dos ciclos calculando $(\partial U / \partial V)_T$ novamente. Para isso imaginamos um ciclo de Carnot infinitesimal como é indicado na figura 8.4.

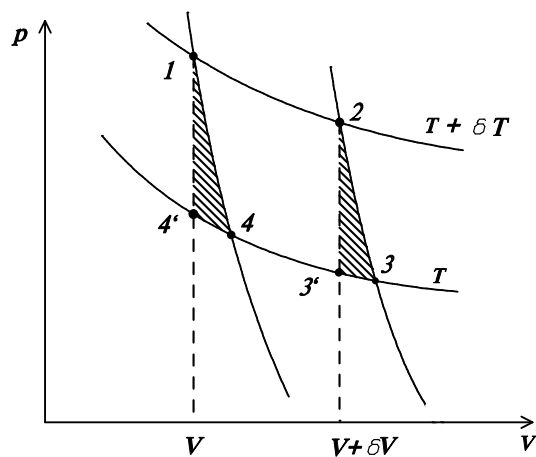


Fig. 8.4 Ciclo de Carnot infinitesimal

- 1 \rightarrow 2 isotérmico reversível
- 2 \rightarrow 3 adiabático reversível
- 3 \rightarrow 4 isotérmico reversível
- 4 \rightarrow 1 adiabático reversível

O trabalho fornecido pela máquina é

$$\tilde{W} = \oint P dV \quad (8.2.1).$$

Cometemos apenas um erro de ordem superior em grandezas infinitesimais se substituirmos na integral (8.2.1) o caminho $2 \rightarrow 3 \rightarrow 3'$ pelo caminho isocórico $2 \rightarrow 3'$ e simultaneamente o caminho $4 \rightarrow 1$ pelo caminho $4 \rightarrow 4' \rightarrow 1$. Pois ambas as áreas quase-triangulares hachuradas são da ordem $(\delta T)^2$ e para $\delta V = 0$ elas seriam idênticas e se cancelariam exatamente. Para $\delta V \neq 0$ resulta então um erro da ordem $\delta V (\delta T)^2$ fazendo a substituição de caminhos. Calculando \tilde{W} em ordem $\delta V \delta T$, podemos usar P do ponto um ($P(1)$) como pressão no caminho $1 \rightarrow 2$ e $P(1) - \delta T (\partial P / \partial T)_V$ como pressão no caminho $3' \rightarrow 4'$. Desta forma, obtemos em ordem $\delta V \delta T$

$$\tilde{W} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta V \delta T \quad (8.2.2).$$

O calor recebido é

$$Q = \int_1^2 \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \int_1^2 P dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \delta V \quad (8.2.3).$$

Com o rendimento de Carnot, temos

$$\frac{\delta T}{T + \delta T} = \frac{\delta T}{T} + O(\delta T^2) = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta V \delta T}{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \delta V} \quad (8.2.4).$$

Com isso segue o resultado

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (8.2.5).$$

8.2.2 Transição de fase líquido-vapor e a equação de Clausius-Clapeyron

Veremos agora um outro exemplo do método dos ciclos que fornece um dos resultados mais importantes da termodinâmica. Trata-se de uma característica da *transição de fase líquido-vapor*. Mais tarde teremos que falar sobre transições de fase de forma mais abrangente. Mas podemos já aqui dar uma pequena introdução a este assunto. Toda dona de casa sabe que água ferve a 100 °C . Mas, que significa ferver? Olhando para o fenômeno, que pela dona de casa recebe o nome de fervura, percebemos que dentro do líquido formam-se bolhas de gás. Se queremos saber de que gás se trata, precisamos de um estudo mais apurado. Primeiro podemos observar formação de pequenas bolhas de gás já bem antes de chegar em 100 °C. Uma análise química destas bolhas revelaria que grande parte do gás dentro delas consiste simplesmente de ar. A situação é diferente na fervura propriamente dita. As bolhas de gás que saem da água vigorosamente na fervura consistem de água em forma gasosa. Obviamente o sistema dentro da panela com água em ebulição não está em equilíbrio termodinâmico. Para uma análise que revele a termodinâmica do fenômeno, é necessário criar condições de equilíbrio.

Vamos imaginar que a nossa panela da fervura tenha o formato de um cilindro de alta precisão no qual se encaixaria um êmbolo. O êmbolo tem uma válvula inicialmente aberta para permitir a saída de gases. No início do processo sairia ainda uma mistura de ar e água em forma gasosa. Após de algum tempo sairia água gasosa pura (vapor). Neste momento vamos fechar a válvula e interromper o fluxo de calor que entra no cilindro. Isto significa que tiramos o cilindro da chama de gás que o aquecia. Mas, para evitar que apareça um fluxo de calor inverso, vamos mergulhar o nosso cilindro num banho térmico exatamente com a temperatura do cilindro. Podemos, por exemplo, colocar o cilindro dentro de um banho-maria de água em ebulição, como mostra a figura 8.4. Feito isto esperamos um tempo até que o conteúdo do cilindro atinja um estado de equilíbrio. O ideal seria se toda esta experiência pudesse ser feita com um cilindro de vidro para se poder ver seu interior.

O que veríamos neste experimento seria o volume interno do cilindro dividido em dois volumes: um cheio de água líquida e o outro preenchido com gás de água. As propriedades da água nestes dois volumes são muito diferentes. A diferença mais óbvia é a densidade. No gás a densidade é aproximadamente mil vezes menor que a densidade do líquido. Estamos vendo duas formas de apresentação da substância água e as amostras destas duas

formas estão em equilíbrio uma em contato com a outra dentro do cilindro. Em vez de se falar de duas formas de apresentação, costuma-se falar de duas *fases*. Dentro do cilindro na nossa experiência imaginada coexistem duas fases da água: a *fase líquida* e a *fase gasosa*.

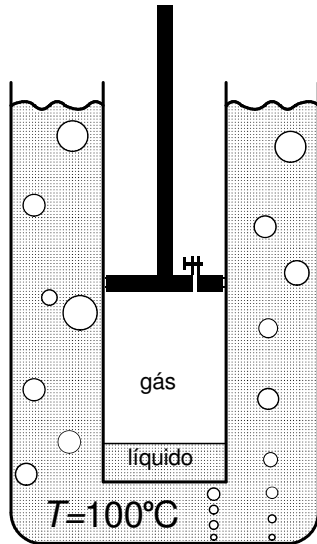


Fig. 8.5 Um cilindro com água líquida e gasosa com pressão atmosférica dentro de um banho-maria com água fervendo.

Para conhecer mais sobre as propriedades deste sistema composto de duas fases da mesma substância, vamos agora abaixar o êmbolo um pouco. Extrapolando os comportamentos dos gases e líquidos, esperaríamos que neste processo de redução do volume, a pressão aumentasse. Mas isto não acontece! A pressão fica inalterada! O sistema consegue manter a mesma pressão durante a redução de volume simplesmente transferindo matéria da fase gasosa para a fase líquida. Como o líquido tem uma densidade maior que o gás, a transferência da matéria corresponde a uma variação do volume. Poderíamos reduzir o volume até que todo gás se tenha transformado em líquido. Só então a pressão iria aumentar. Podemos também fazer o inverso. Ao

invés de empurrar o êmbolo para baixo, podemos levantá-lo até o ponto em que todo líquido tenha virado vapor (precisaria de um cilindro muito comprido). Somente a partir deste ponto a pressão ia diminuir. Entre estes dois pontos, a pressão se mantém constante num valor característico P_{LG} . Botamos o índice LG neste valor para indicar que é uma pressão característica do equilíbrio ente Líquido e Gás.

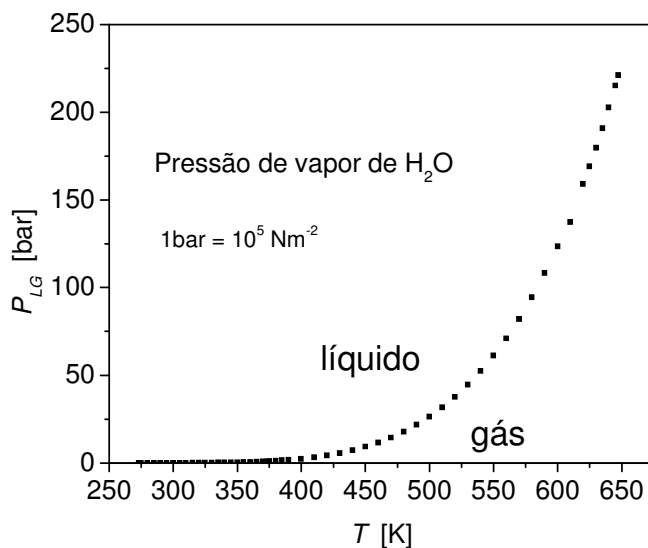


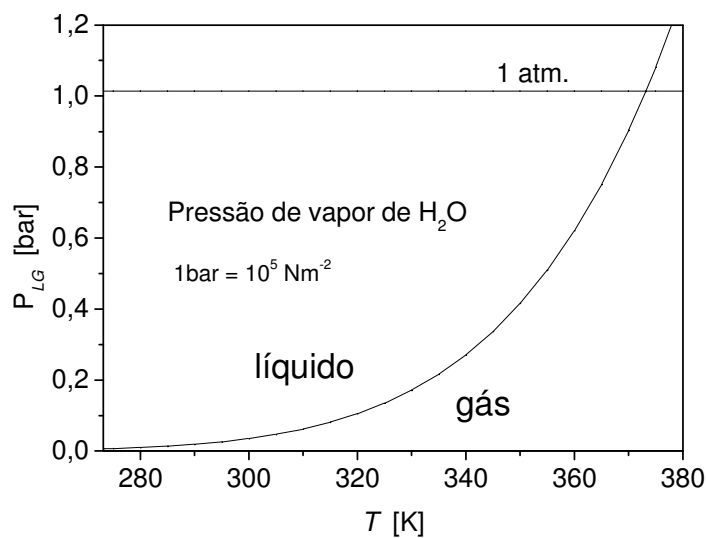
Fig. 8.6 Curva de pressão de vapor de água

A verificação experimental que P_{LG} não depende do volume requer naturalmente a presença de um medidor de pressão acoplado ao cilindro. Vamos supor que nosso equipamento tenha tal medidor. Com ele podemos agora verificar outros detalhes interessantes. Podemos, por exemplo, tirar o cilindro do reservatório térmico e colocá-lo num outro reservatório de temperatura diferente. Após ter chegado a um novo equilíbrio, notaríamos

que a pressão de equilíbrio entre fase líquida e gasosa teria outro valor. Então, P_{LG} depende da temperatura; $P_{LG}(T)$. Quando a pressão de um sistema é uma função da temperatura e não depende do volume, o par de variáveis P, T não serve como um sistema

de coordenadas. Mas o espaço de estados não perdeu uma dimensão. Na região onde a fase líquida está em equilíbrio com a fase gasosa, o par de variáveis V e T continua um bom sistema de coordenadas¹.

Com exceção dos pontos da curva, cada ponto do retângulo do gráfico 8.6 representa um estado do sistema dentro do cilindro. Os pontos abaixo da curva são estados de puro gás e os pontos acima da curva são estados de puro líquido. Cada ponto $\langle T, P_{LG}(T) \rangle$ da curva representa não somente um estado, mas muitos estados de coexistência das duas fases, pois o volume pode variar de um valor mínimo V_L até um valor máximo V_G sem sair do ponto $\langle T, P_{LG}(T) \rangle$ da curva. O valor mínimo de volume V_L seria o volume do sistema quando



todo gás foi transformado em líquido e o volume máximo V_G seria o volume quando todo líquido virou vapor. Para outros fluidos as curvas de pressão de equilíbrio de líquido-gás têm qualitativamente o mesmo aspecto, mas podem diferir nos valores da curva da água.

Fig. 8.7 Ampliação da parte de baixas temperaturas do gráfico 8.5 com indicação da pressão atmosférica.

No gráfico 8.7 percebemos que a curva de pressão de vapor atinge o valor da pressão atmosférica em 373,15 K, isto é, em 100 °C. Nessa temperatura podem-se formar bolhas de vapor dentro do líquido numa panela no fogo numa pressão de uma atmosfera, o que leva ao fenômeno da ebulição, conhecido por todo mundo. A curva da figura 8.6 termina numa temperatura de 647,3 K e numa pressão de 221,2 bar. Neste ponto, chamado *ponto crítico* da água, as diferenças entre fase líquida e gasosa simplesmente desaparecem. Na medida em que nos aproximamos deste ponto, a diferença de densidade das duas fases tende a zero. Com isto todo fenômeno de transição de fase termina neste ponto.

Podemos imaginar ainda outra experiência com a transição de fase líquido-gás. Imagine que instalemos uma resistência elétrica dentro do cilindro. Podemos injetar trabalho elétrico no resistor. O fio do resistor transmite esta energia praticamente toda para a água em forma de calor. Desta maneira podemos injetar uma quantidade de calor bem conhecida no sistema. Para evitar outros fluxos de calor vamos desta vez tirar o cilindro do banho-maria e isola-lo adiabaticamente como indicado na figura 8.8. Ligando o circuito durante um tempo controlado e com voltagem e corrente monitoradas podemos injetar uma quantidade de

¹ Mais tarde veremos que mudanças da dimensão do espaço de estados podem realmente ocorrer em transições de fase. Mas, na transição líquido-gás, isto não acontece.

calor conhecida no sistema. A posição do êmbolo é mantida livre. A pressão externa junto com o peso do êmbolo garante uma pressão constante dentro do cilindro. Com a injeção de calor no sistema, observamos que determinada quantidade de água líquida se transforma em gás.

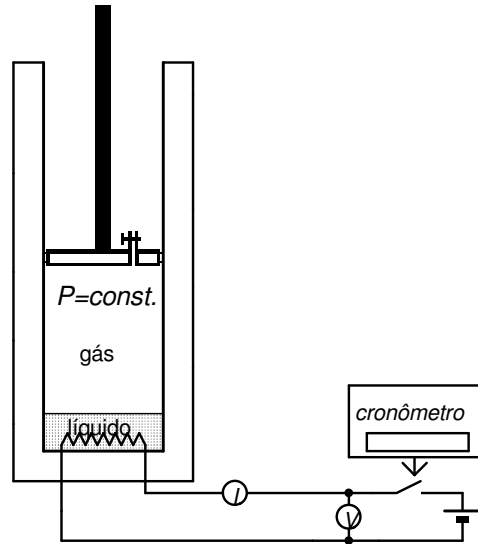


Fig. 8.8 Medida de calor latente da transição de fase líquido-gás.

Experimentalmente encontramos que a quantidade de calor injetada Q é proporcional à quantidade de substância N que passou da fase líquida para a fase gasosa.

$$Q = \ell \times N \quad (8.2.6)$$

Esta quantidade de substância pode ser especificada de diferentes formas; podemos medir a massa ou medir o número de moles. Depende das aplicações, qual especificação é a mais prática. Dados encontrados na literatura que se referem à massa podem ser convertidos facilmente para dados que se referem a moles. Basta conhecer a massa molar da substância.

A constante de proporcionalidade ℓ se chama *calor latente da transição de fase*. ℓ depende da temperatura e da substância envolvida. Para água na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($373,15\text{ K}$) o calor latente vale

$$\ell_{\text{H}_2\text{O}}(373,15\text{ K}) = 4,06 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \quad (8.2.7)$$

ou, na convenção de medir a quantidade de matéria em kg, ℓ seria $2,26 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$.

Com os experimentos imaginados descrevemos dois aspectos da transição de fase líquido-gás. Um é a curva de P_{LG} , o outro é o calor latente ℓ . A equação de Clausius-Clapeyron relaciona estes dois aspectos. Para poder deduzir esta relação com o método dos ciclos, temos que relatar mais um detalhe curioso das transições de fase:

Na primeira experiência, partimos de uma situação com a presença das duas fases no cilindro. O que teria acontecido se tivéssemos começado com um estado com puro líquido com uma pressão maior que $P_{LG}(T)$? A partir da pressão inicial $P_{mic.} > P_{LG}(T)$, iríamos abaixar a pressão levantando o êmbolo cuidadosamente. Se fizemos tudo com muito

cuidado, com recipientes muito limpos e lisos e evitando vibrações, encontraríamos um comportamento surpreendente. Poderíamos abaixar a pressão do líquido abaixo do valor de $P_{LG}(T)$ sem aparecimento da fase gasosa. Se depois de ultrapassar a curva $P_{LG}(\)$, déssemos um peteleco no recipiente apareceria a fase gasosa de repente e a pressão subiria subitamente ao valor $P_{LG}(T)$. A figura 8.9 mostra o trajeto dos estados. De certa forma, poderíamos dizer que “invadimos” o reino do gás com o líquido.

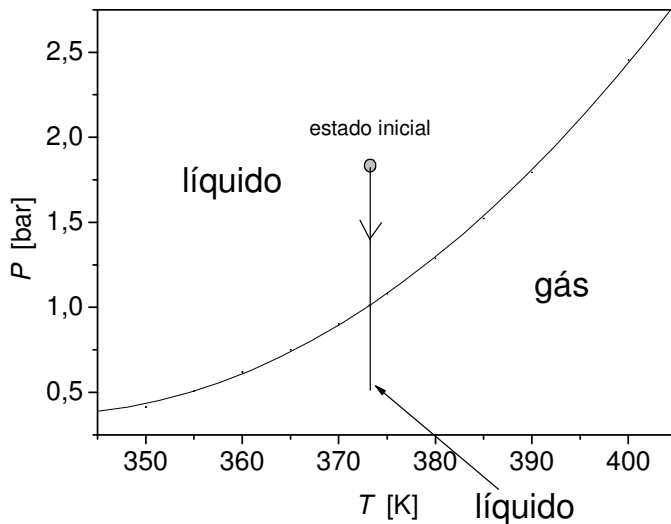


Fig. 8.9 Retardo da transição de fase.

Pode-se fazer também uma “invasão” inversa. Podemos começar com puro gás no cilindro com uma pressão abaixo da pressão $P_{LG}(T)$. Podemos levantar a pressão cuidadosamente até valores acima da pressão $P_{LG}(T)$ sem aparecimento da fase líquida. Depois, uma pequena perturbação leva o sistema repentinamente ao estado de coexistência das duas fases. O gás num estado

abaixo da curva $P_{LG}(\)$ é também chamado de *vapor insaturado*. O gás em equilíbrio com o líquido num ponto da curva é chamado de vapor saturado e quando se trata de gás que “invadiu” o terreno do líquido chama-se vapor supersaturado.

Agora temos todos os elementos para poder montar o ciclo que deve revelar uma ligação entre uma característica da função $P_{LG}(\)$ e o calor latente. Para ver como é o mundo real, usaremos dados concretos da água com uma variação de temperatura $\delta T = 0,01 \text{ K}$. Depois usaremos um argumento limite mandando $\delta T \rightarrow 0$. Começamos com uma quantidade N de água líquida numa temperatura $T = 373,15 \text{ K}$ e pressão $P = P_{LG}(373,15 \text{ K}) = 1,033 \text{ bar}$. Este estado está representado na figura 8.10 pelo ponto *a*. A linha grossa é a curva de vapor saturado $P_{LG}(\)$. Na fig. 8.10, estamos vendo apenas uma fração mínima da curva da figura 8.7. Com o cilindro da nossa primeira experiência imaginada dentro do banho-maria a 100°C , vamos expandir o sistema até evaporar toda a água. Neste processo entra o calor $N\ell$ no sistema. O estado *b* do fim desta expansão aparece na figura representado pelo mesmo ponto do estado inicial *a*. Mas, num diagrama de pressão e volume, estes dois estados são representados por pontos diferentes (compare a figura 8.11). Em seguida retiramos o cilindro do banho-maria e numa isolamento térmica esfriamos o gás com ajuda de uma expansão adiabática até atingir uma temperatura $T - \delta T = 373,14 \text{ K}$. Fazendo esta expansão cuidadosamente, podemos evitar a condensação da água. Então temos aqui o

exemplo da invasão do terreno do líquido pelo gás. No fim temos vapor supersaturado no estado c . Agora vamos introduzir o cilindro num outro banho térmico de temperatura $T - \delta T$ e expandir o gás isotermicamente até chegar à curva de vapor saturado. Neste processo entra mais uma quantidade de calor Q_{cd} . Neste momento vamos permitir a condensação do gás e vamos reduzir o volume até à condensação de quase toda substância na fase líquida (estado e). Neste processo o sistema cede calor ao reservatório. No ponto e isolamos o sistema adiabaticamente e comprimimos o minúsculo resto de gás. Neste processo a temperatura sobe. Escolhendo o ponto e adequadamente, voltamos com isto ao estado inicial. Percebemos que o ciclo no diagrama PV tem quase uma forma retangular. As contribuições de trabalho e calor (Q_{cd}) das pontas triangulares complicadas são pequenas da ordem $\delta P \times \delta T \sim (\delta T)^2$. O rendimento do ciclo é da ordem δT . Se dividirmos o resultado final por δT e tomarmos o limite $\delta T \rightarrow 0$, as contribuições dos extremos complicados cancelam. Podemos então calcular diretamente com o ciclo simplificado retangular.

Fig. 8.10 Ciclo usado para deduzir a equação de Clausius-Clapeyron

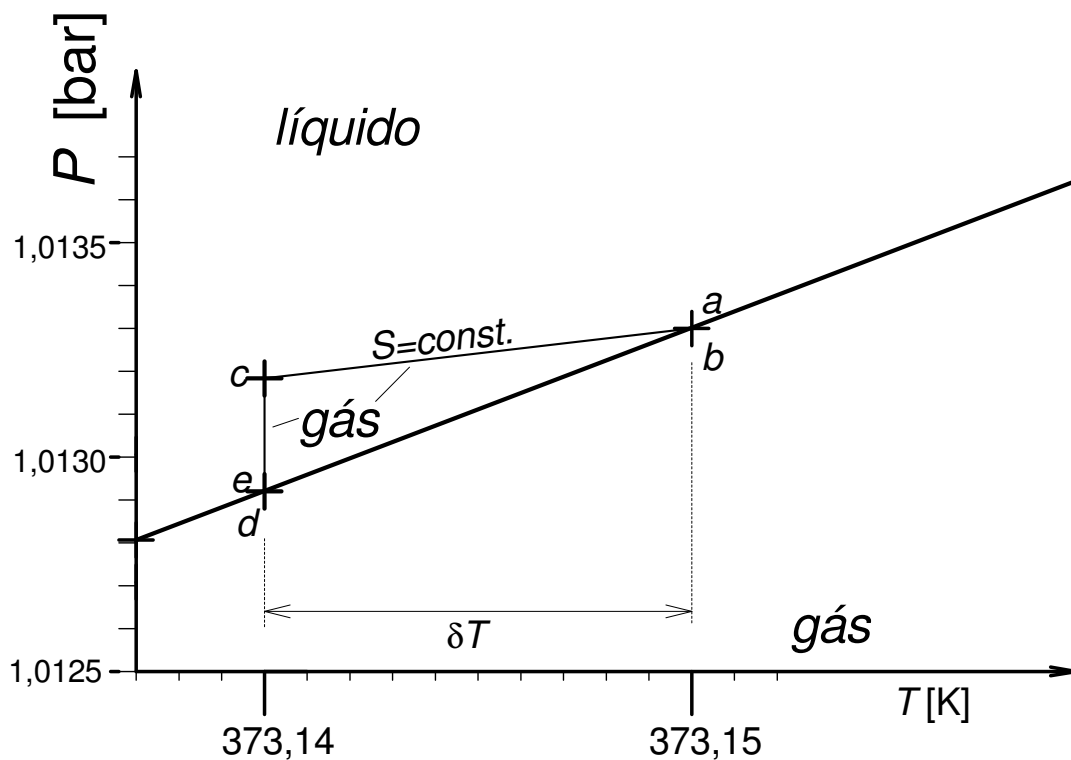
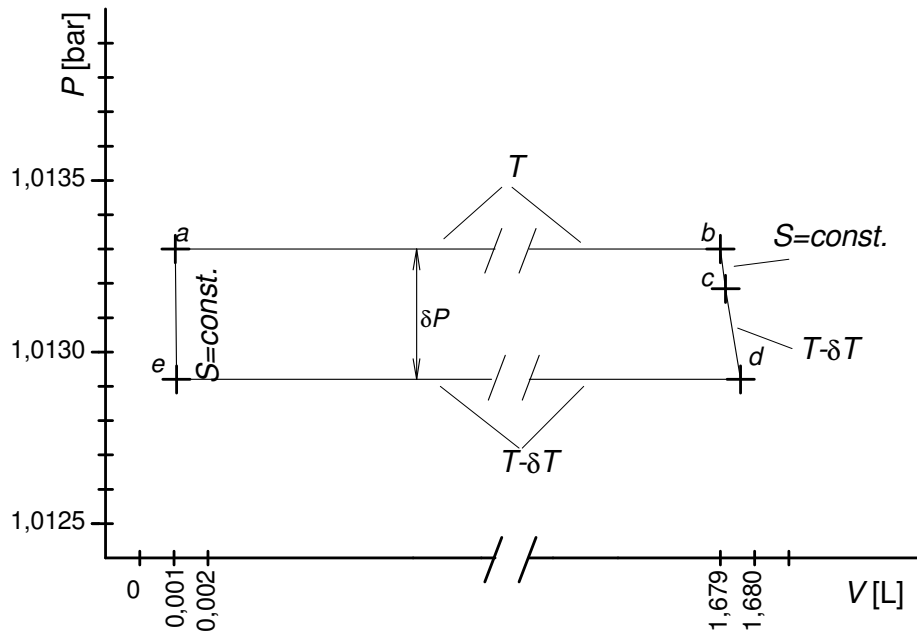


Fig. 8.11 Ciclo representado num diagrama PV . Repare que o eixo V é interrompido para poder ver os dois extremos do ciclo sem perder a resolução nos extremos.



Com esta aproximação, obtemos para o trabalho que se ganha num ciclo:

$$\tilde{W} = \delta P \times N \times (v_G - v_L) + O(\delta T^2) \quad (8.2.8),$$

onde v_G e v_L são os volumes específicos do gás e do líquido respectivamente. O calor que entrou no ciclo do reservatório de temperatura T era $Q = \ell \times N$. Com o rendimento do ciclo de Carnot, obtemos então

$$\eta = \frac{\delta T}{T} = \frac{\tilde{W}}{\tilde{Q}} = \frac{\delta P \times \mathcal{N} \times (v_G - v_L)}{\ell \times \mathcal{N}} + O(\delta T^2) \quad (8.2.9).$$

E no limite

$$\frac{1}{T} = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\eta}{\delta T} = \frac{dP_{LG}(v_G - v_L)}{dT \ell} \quad (8.2.10).$$

Esta é uma relação entre calor latente e inclinação da curva $P_{LG}(\)$:

$$\boxed{\frac{dP_{LG}}{dT} = \frac{\ell}{T(v_G - v_L)}} \quad (8.2.11).$$

Esta equação é a equação de Clausius-Clapeyron. Ela foi testada experimentalmente com muito cuidado e confirma a segunda lei da termodinâmica. Muitas vezes pode-se fazer uma aproximação com esta equação: o volume específico do líquido é geralmente muito menor que o volume específico do gás (enquanto estivermos longe do ponto crítico) e o vapor pode ser descrito aproximadamente como gás ideal $v_G \approx RT/P_{LG}$. Com esta aproximação, obtemos:

$$\frac{dP_{LG}}{dT} \approx \frac{\ell P_{LG}}{RT^2} \quad (8.2.12)$$

ou

$$\frac{d(\ln P_{LG}/P_0)}{dT} \approx \frac{\ell}{RT^2} \quad (8.2.13).$$

Com valores conhecidos do calor latente para todas as temperaturas, pode-se integrar esta equação a partir de algum valor inicial que deve ser determinado experimentalmente. Isto permite calcular toda curva de vapor saturado. Para conhecer o calor latente como função da temperatura, podemos ainda usar a primeira lei da termodinâmica para deduzir uma relação entre $d\ell/dT$ e capacidades térmicas do vapor e do líquido (faça isto como exercício!). Inversamente podemos também determinar o calor latente a partir de dados experimentais da curva $P_{LG}(T)$.

Exercícios: No apêndice encontra-se uma tabela de dados da água. 1) Verifique a equação de Clausius-Clapeyron numericamente. 2) Calcule a compressibilidade adiabática da água líquida.

A equação de Clausius-Clapeyron pode ser aplicada também na transição de fase sólido-líquido. A todo rigor esta transição de fase requer um tratamento mais sofisticado porque no sólido podemos ter também tensões de cisalhamento. Mas enquanto estas tensões são mantidas zero a equação de Clausius-Clapeyron é aplicável. Use-a para resolver o seguinte exercício:

Calcule o que acontece com o ponto de fusão do gelo quando o gelo for submetido a uma pressão de $130 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$. Dados: calor latente: 80 cal/g, um grama de água líquida numa temperatura de 0°C ocupa $1,0002 \text{ cm}^3$ e um grama de gelo nesta mesma temperatura um volume de $1,0907 \text{ cm}^3$.

Uma alça de arame fino de aço é colocada em volta de uma barra horizontal de gelo que se encontra, apoiada nos dois extremos, num ambiente de $-0,1^\circ\text{C}$. Um peso é pendurado na parte inferior da alça. Com o tempo o arame da alça

atravessa toda a barra de gelo e ela junto com o peso cai. Mas a barra de gelo fica intacta; o arame não a cortou. Explique este fenômeno!

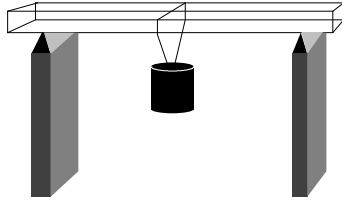
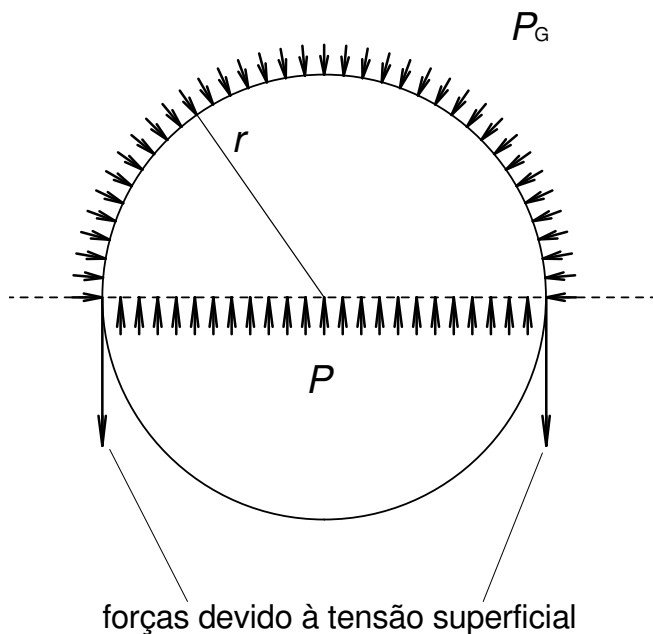


Fig. 8.12 Arame atravessando um bloco de gelo.

8.2.3 Pressão de vapor de pequenas gotículas

Na sessão anterior, estudamos a coexistência de um líquido com seu vapor. Partimos da hipótese de que a superfície no cilindro que separa as duas fases é plana. Mas, se a fase líquida estiver na forma de uma pequena gotícula, a condição de equilíbrio muda por causa da tensão superficial. A alteração que a pressão de vapor sofre por causa da tenção superficial pode ser calculada com o método dos ciclos.

Primeiramente vamos determinar a relação da pressão dentro e fora de uma gotícula. Imagine uma gotícula esférica pairando no vapor. (Vamos desprezas a gravitação nesta discussão). A figura 8.13 mostra uma gotícula de raio r junto com uma indicação qualitativa das forças que atuam sobre o hemisfério superior.



8.13 Representação qualitativa das forças que atuam sobre o hemisfério superior de uma gota no vapor.

No equilíbrio a soma das forças que atuam sobre o hemisfério devem ser zero. Especialmente a componente vertical z deve ser zero. Temos as seguintes contribuições para esta componente vertical:

- 1) Pressão P no interior da gota:

$$F_z^{(P)} = \pi r^2 P$$

- 2) Pressão P_G do gás

$$F_z^{(P_G)} = -\pi r^2 P_G$$

- 3) Tensão superficial:

$$F_z^{(\gamma)} = -2\pi r \gamma$$

Igualando a soma destas contribuições a zero obtemos

$$P = P_G + \frac{2\gamma}{r} \tag{8.2.14}.$$

Então a pressão dentro da gota é maior que a pressão no vapor. Com este dado podemos montar o ciclo. Desta vez, utilizaremos um ciclo totalmente isotérmico. Desta forma o rendimento total do ciclo deve ser zero. A figura 8.14 mostra as etapas do ciclo. Todos os equipamentos mostrados estão em contato térmico com o mesmo reservatório térmico.

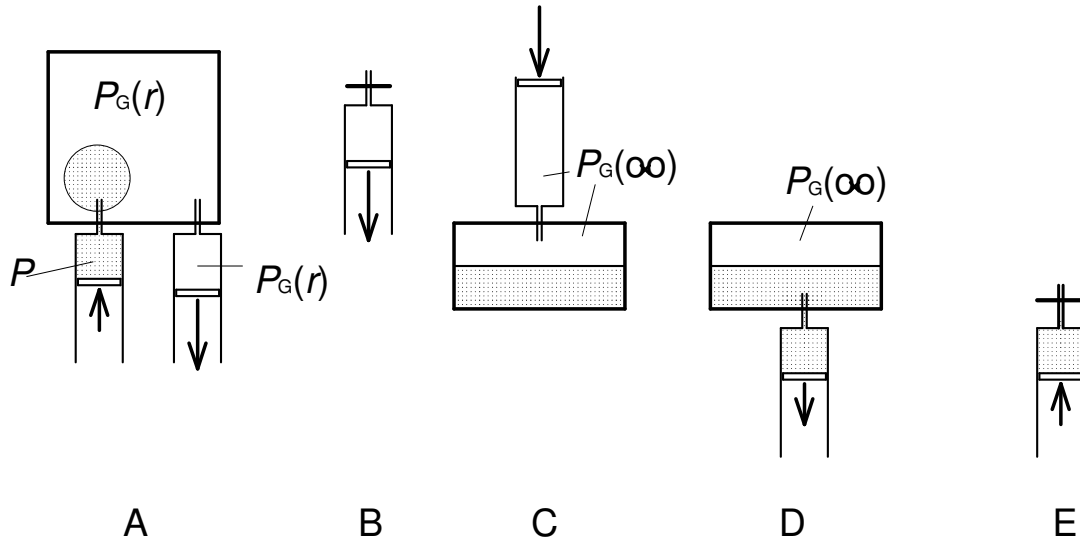


Fig. 8.14 Etapas do processo para determinação da pressão de vapor de uma gota de raio r .

Inicialmente temos uma caixa com o vapor do líquido e uma gota do líquido de raio r pairando no vapor. Injetamos as agulhas de duas seringas na caixa, uma penetrando no interior da gota, a outra terminando no gás. A seringa que acessa a gota contém o líquido na pressão P . Injetamos lentamente uma quantidade N na gota e ao mesmo tempo retiramos gás com a outra seringa. Executamos estes dois fluxos de matéria tomando o cuidado para que a gota fique sempre com o raio r em equilíbrio com o gás. Nesta etapa A ganhamos o trabalho

$$\tilde{W}_A = NRT - Nv_L P = NRT - Nv_L \left(P_G(r) + \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (8.2.15).$$

Nesta equação tratamos o vapor como um gás ideal. v_L é o volume específico do líquido. Na etapa B, expandimos o gás da segunda seringa até a pressão de equilíbrio entre vapor e líquido com superfície plana (raio de curvatura ∞). Nesta fase ganhamos o trabalho

$$\tilde{W}_B = NRT \ln \left(\frac{P_G(r)}{P_G(\infty)} \right) \quad (8.2.16).$$

Em seguida, na etapa C, injetamos o gás numa caixa com gás e líquido plano em equilíbrio. Este processo rende o trabalho

$$\tilde{W}_C = -NRT \quad (8.2.17).$$

Na etapa D, retiramos a quantidade N do líquido plano. Isto rende o trabalho

$$\tilde{W}_D = Nv_L P_G(\infty) \quad (8.2.18).$$

No último passo, comprimimos o líquido até a pressão $P_G(r)$ para poder injetar-lo novamente na gota para fechar o ciclo. Podemos tranquilamente desprezar o trabalho desta última operação (a compressibilidade do líquido é muito pequena). Como o ciclo é isotérmico, o rendimento tem que ser zero. Então a soma dos trabalhos deve ser zero:

$$0 = NRT - Nv_L \left(P_G(r) + \frac{2\gamma}{r} \right) + NRT \ln \left(\frac{P_G(r)}{P_G(\infty)} \right) = NRT + Nv_L P_G(\infty) \quad (8.2.19)$$

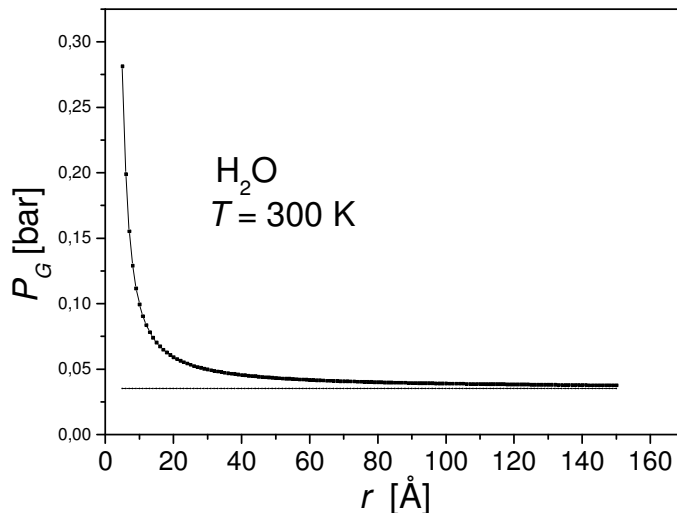
Ordenando os termos, obtemos

$$\frac{RT}{v_L} \ln \left(\frac{P_G(r)}{P_G(\infty)} \right) + [P_G(r) - P_G(\infty)] = \frac{2\gamma}{r} \quad (8.2.20)$$

Esta equação pode ser resolvida numericamente para encontrar a pressão de vapor em função do raio. Mas podemos também resolver-la analiticamente com uma aproximação: $RT/v_L P_G(r)$ é o quociente do volume específico do gás e do líquido. Este quociente é algo na ordem de 10^3 . Enquanto $P_G(r)$ não for muito maior que $P_G(\infty)$ podemos desprezar o termo $[P_G(r) - P_G(\infty)]$. Neste caso obtemos

$$P_G(r) \approx P_G(\infty) \times \exp \left\{ \frac{v_L 2\gamma}{RT r} \right\} \quad (8.2.21)$$

A figura 8.15 mostra a dependência da pressão de vapor de uma gotícula de água em função do raio para uma temperatura de 300 K. Fig.



8.15 Pressão de vapor de uma gotícula de água.

O fato de que a pressão de vapor de uma gotícula é maior que a pressão de vapor de um líquido plano explica por que podemos invadir os terrenos da outra fase. Imagine que esfriemos um gás a tal ponto que cheguemos à curva $P_{LG}(\)$ ou até atravessamos esta

curva. Deveria começar, então, a formação da fase líquida. Mas, como a densidade do líquido é muito maior que a fase do gás, este processo é necessariamente acompanhado por um transporte de material para um determinado lugar. A transição não pode ser uma transição que acontece em todos os lugares ao mesmo tempo. Ela tem que começar num lugar. O início passa então por uma etapa na qual o líquido existe na forma de um pequeno aglomerado de moléculas. Mas para este pequeno aglomerado a pressão de equilíbrio é maior. Então para um pequeno aglomerado de moléculas o ponto para a transição de fase ainda não chegou. Pequenas perturbações como ondas acústicas ou impurezas podem mudar a condição de equilíbrio local e momentaneamente e com estas perturbações pode-se formar uma gotícula suficientemente grande para iniciar o processo da transição de fase. A impureza forma uma gotícula que serve como “germe” de uma gota que crescerá.

Argumentos semelhantes podem ser usados para as invasões inversas. No lugar da gotícula teria que se discutir uma pequena bolha de gás. Retardos de transição de fase análogos existem também nas transições que envolvem sólidos. Em todos estes casos, a tensão superficial é a causa do retardo da transição.

O fenômeno de retardo de transição de fase tem aplicações. Por exemplo, a câmara de bolhas usa o retardo da transição líquido \rightarrow vapor para tornar trajetórias de partículas eletricamente carregadas visíveis. A partícula, oriunda de um choque de altas energias, ioniza moléculas do líquido e estes íons ajudam na geração de germes de bolhas. A trajetória da partícula fica marcada por um traço de pequenas bolhas.

Outro exemplo de retardo da transição líquido \rightarrow vapor é fornecido pelas árvores gigantes Sequóia, que atingem mais de 100m de altura. Esta altura é tão grande que a subida da seiva é difícil de se explicar. Acredita-se que na parte superior da árvore a seiva fique com uma pressão negativa!² Um valor $P < 0$ está muito além da fronteira líquido-vapor. Uma vez que acontece a transição de fase, a pressão ficaria positiva. Em gases não existem pressões negativas. A pressão negativa nestas árvores só é possível com um retardo da transição de fase. O impressionante neste caso é que este estado de retardo é mantido durante centenas de anos.

² Sustained and significant negative water pressure in xylem 715 . William T. Pockman, John S. Sperry & James W. O'Leary Nature 378 p715-716 (1995) doi:10.1038/378715a0

8.3 Apêndice Propriedades da água saturada

T	P_{LG}	Volume específico		Calor latente ℓ_{LG}	Calor específico a Pressão constante		Tensão superficial (**)	$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
[K]	[bar] (*)	$v_L \times 10^3$ [m ³ /kg]	v_G [m ³ /kg]	[kJ/kg]	$c_{P,L}$ [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	$c_{P,G}$ [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	$\gamma_{LG} \times 10^3$ [N m ⁻¹]	$\beta_L \times 10^6$ [K ⁻¹]
273,15	0,00611	1,000	206,3	2502	4,217	1,854	75,5	-68,05
275	0,00697	1,000	181,7	2497	4,211	1,855	75,3	-32,74
280	0,00990	1,000	130,4	2485	4,198	1,858	74,8	46,04
285	0,01387	1,000	99,4	2473	4,189	1,861	74,3	114,1
290	0,01917	1,001	69,7	2461	4,184	1,864	73,7	174,0
295	0,02617	1,002	51,94	2449	4,181	1,868	72,7	227,5
300	0,03531	1,003	39,13	2438	4,179	1,872	71,7	276,1
305	0,04712	1,005	29,74	2426	4,178	1,877	70,9	320,6
310	0,06221	1,007	22,93	2414	4,178	1,882	70,0	361,9
315	0,08132	1,009	17,82	2402	4,179	1,888	69,2	400,4
320	0,1053	1,011	13,98	2390	4,180	1,895	68,3	436,7
325	0,1351	1,013	11,06	2378	4,182	1,903	67,5	471,2
330	0,1719	1,016	8,82	2366	4,184	1,911	66,6	504,0
335	0,2167	1,018	7,09	2354	4,186	1,920	65,8	535,5
340	0,2713	1,021	5,74	2347	4,188	1,930	64,9	566,0
345	0,3372	1,024	4,683	2329	4,191	1,941	64,1	595,4
350	0,4163	1,027	3,846	2317	4,195	1,954	63,2	624,2
355	0,5100	1,030	3,180	2304	4,199	1,968	62,3	652,3
360	0,6209	1,034	2,645	2291	4,203	1,983	61,4	697,9
365	0,7514	1,038	2,212	2278	4,209	1,999	60,5	707,1
370	0,9040	1,041	1,861	2265	4,214	2,017	59,5	728,7
373,15	1,01325	1,044	1,679	2257	4,217	2,029	58,9	750,1
375	1,0815	1,045	1,574	2252	4,220	2,036	58,6	761
380	1,2869	1,049	1,337	2239	4,226	2,057	57,6	788
385	1,5233	1,053	1,142	2225	4,232	2,080	56,6	914

(*) 1bar = 10⁵ N m⁻²

(**) da interface água líquida – vapor.

T [K]	P_{LG} [bar]	$v_L \times 10^3$ [m ³ /kg]	$v_G \times 10^3$ [m ³ /kg] (!!!)	[kJ/kg]	$c_{P,L}$ [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	$c_{P,G}$ [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	$\gamma_{LG} \times 10^3$ [N m ⁻¹]	$\beta_L \times 10^6$ [K ⁻¹]
390	1,794	1,058	980	2212	4,239	2,104	55,6	841
400	2,455	1,067	731	2183	4,256	2,158	53,6	896
410	3,302	1,077	553	2153	4,302	2,291	49,4	1010
420	4,370	1,088	425	2123	4,302	2,291	49,4	1010
430	5,699	1,099	331	2091	4,331	2,369	47,2	
440	7,333	1,110	261	2059	4,36	2,46	45,1	
450	9,319	1,123	208	2024	4,40	2,56	42,9	
460	11,71	1,137	167	1989	4,44	2,68	40,7	
470	14,55	1,152	136	1951	4,48	2,79	38,5	
480	17,90	1,167	111	1912	4,53	2,94	36,2	
490	21,83	1,184	92,2	1870	4,59	3,10	33,9	
500	26,40	1,203	76,6	1825	4,66	3,27	31,6	
510	31,66	1,222	63,1	1779	4,74	3,47	29,3	
520	37,70	1,244	52,5	1730	4,84	3,70	26,9	
530	44,58	1,268	44,5	1679	4,95	3,96	24,5	
540	52,38	1,294	37,5	1622	5,08	4,27	22,1	
550	61,19	1,323	31,7	1564	5,24	4,64	19,7	
560	71,08	1,355	26,9	1499	5,43	5,09	17,3	
570	82,16	1,392	22,8	1429	5,68	5,67	15,0	
580	94,51	1,433	19,3	1353	6,00	6,40	12,8	
590	108,3	1,482	16,3	1274	6,41	7,35	10,5	
600	123,5	1,541	13,7	1176	7,00	8,75	8,4	
610	137,3	1,612	11,5	1068	7,85	11,1	6,3	
620	159,1	1,705	9,4	941	9,35	15,4	4,5	
625	169,1	1,778	8,5	858	10,6	18,3	3,5	
630	179,7	1,856	7,5	781	12,6	22,1	2,6	
635	190,9	1,935	6,6	683	16,4	27,6	1,5	
640	202,7	2,075	5,7	560	26	42	0,8	
645	215,2	2,351	4,5	361	90	-	0,1	
647,3^c	221,2	3,170	3,170	0	∞	∞	0	