

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Departamento de Química, ICEX, Setor de Físico-Química



FÍSICO-QUÍMICA I

Termodinâmica do Equilíbrio

Prof. Welington Ferreira de MAGALHÃES,
Departamento de Química, e-mail: welmag@ufmg.br

Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,
Departamento de Química, e-mail: ngfernandes@ufmg.br

Prof. Amary Cesar,
Departamento de Química, e-mail: yrra@qui.ufmg.br

Aula 12

Equações Termodinâmicas geradas a partir da Energia Interna e da Entalpia de um sistema termodinâmico.

Propósito:

Apresentar de forma sistematizada as relações diferenciais das funções termodinâmicas energia interna e entalpia em função de duas variáveis de estado adequadas. Interpretar do ponto de vista físico os coeficientes dependentes de duas variáveis de estado que ocorrem nas expressões diferenciais da energia interna e entalpia de um sistema termodinâmico. Familiarizar-se com as propriedades termodinâmicas calores específicos ($c_{p,m}$, $c_{v,m}$), pressão interna (π_T) e coeficiente isotérmico de Joule-Thomson (μ_{JT}) que são geradas como derivadas parciais de primeira ordem da energia interna e da entalpia. Conhecer as conseqüências práticas e técnicas das equações termodinâmicas geradas a partir de uma energia interna e entalpia de um sistema termodinâmico.

Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

1. Compreender que uma propriedade termodinâmica de estado pode sempre ser escrita como uma função de duas outras variáveis de estado.
2. Trabalhar corretamente com as relações diferenciais exatas da energia interna e da entalpia em função de duas outras propriedades de estado de um sistema termodinâmico.
3. Calcular corretamente as variações de energia interna e entalpia para diversas mudanças de estado termodinâmico.
4. Escrever e interpretar corretamente as relações diferenciais da energia interna e da entalpia de um sistema termodinâmico.
5. Compreender o significado e as conseqüências experimentais dos conceitos matemáticos das derivadas parciais de primeiras ordem da energia interna e da entalpia.
6. Manipular corretamente as equações matemáticas envolvendo os diferenciais da energia interna e entalpia e suas primitivas, obtidas por integrações diretas de equações diferenciais específicas.

1 Introdução

A aula 4 foi dedicada à introdução de algumas ferramentas do Cálculo Diferencial e Integral para uma descrição formal adequada de propriedades físicas e físico-químicas da matéria. Em particular, naquela aula, ver seção 2, foi desenvolvido uma análise da dependência do volume V de uma amostra da matéria como uma função da temperatura T e da pressão p que ela (a amostra) está submetida. Uma relação $V \equiv V(T, p)$ [leia: o volume (de uma amostra) é função da temperatura e pressão)] foi inicialmente admitida mas uma forma simples desta função (uma fórmula matemática relacionando V , p e T) era, inicialmente, desconhecida.

Com o desconhecimento de uma relação simples entre o volume de uma amostra com a sua temperatura e pressão, uma descrição do problema foi, então, elaborada para um tratamento das relações entre as variações infinitesimais dV sofridas pelo volume da amostra pelas variações igualmente infinitesimais dT na temperatura e dp na pressão aplicada. Uma equação geral relacionando essas diferenciais pôde imediatamente ser escrita,

$$dV = \alpha_V(T, p)VdT - \kappa_T(T, p)Vdp \quad [12.1]$$

com a introdução dos coeficientes de dilatação térmica $\alpha_V(T, p)$ e compressibilidade isotérmica $\kappa_T(T, p)$ definidos nas equações 4.12 e 4.27 (Aula 4), respectivamente. Esses coeficientes são, per si, funções da temperatura e pressão.

É interessante notar que podemos interpretar os coeficientes $\alpha_V(T, p)$ e $\kappa_T(T, p)$, que aparecem na eq. 12.1, como propriedades físicas ou físico-químicas características *geradas* pelo volume de uma amostra de matéria. De fato, para um experimento realizado à pressão constante (logo $dp = 0$) da eq. 12.1 podemos escrever, como na eq. 4.12 (aula 4), que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha_V(T, p)V.$$

Esta relação pode ser lida como: o produto $\alpha_V(T, p)V$ é igual à taxa de variação do volume de uma amostra de matéria por unidade de variação da temperatura à que ela está submetida (em um experimento realizado à pressão constante). Analogamente, para um experimento realizado à temperatura constante (logo $dT = 0$), formamos da eq. 12.1,

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

como definido anteriormente na equação 4.27 da Aula 4. Novamente, podemos ler que o produto $\kappa_T(T, p)V$ é igual à taxa de variação do volume de uma amostra da matéria por unidade de variação da pressão à que ela está submetida (em um experimento realizado à temperatura constante).

Uma vez introduzidos, aos coeficientes da relação diferencial da eq. 12.1 são dados uma interpretação física, ver seções 2.1 e 4.2, e, conseqüentemente maneiras de serem medidos experimentalmente. Dos resultados dessas medidas experimentais, formas específicas para a dependência funcional de $\alpha_V(T, p)$ e $\kappa_T(T, p)$ com a temperatura e pressão podem ser deduzidas, para cada tipo de problema particular que se tenha interesse em estudar ou analisar. Por exemplo, para gases ideais os experimentos mostram que:

$$\alpha_V(T) = \frac{1}{T} \quad (\text{gases ideais}) \quad [12.2a]$$

$$\kappa_T(p) = \frac{1}{p} \quad (\text{gases ideais}) \quad [12.2b]$$

onde a temperatura deve ser expressa como uma temperatura absoluta (em graus Kelvin).

Finalmente, se os coeficientes $\alpha_V(T, p)$ e $\kappa_T(T, p)$ forem totalmente conhecidos em um intervalo de temperatura (T_a , T_b) e pressão (p_a , p_b) de interesse, a equação diferencial 12.1 pode ser integrada neste domínio das variáveis temperatura e pressão e, então, uma forma funcional para o volume V (a primitiva da diferencial dV) pode ser determinada. Por exemplo, para os gases ideais cujos coeficientes dilatação térmica e compressibilidade isotérmica têm as formas dadas na eq. 12.2a e 12.2b, respectivamente, são conhecido, a equação 12.1 pode ser imediatamente integrada (embora sem o rigor que merece uma integração de uma diferencial),

$$\begin{aligned} \int \frac{dV}{V} &= \int \frac{dT}{T} - \int \frac{dp}{p} \\ \ln V &= \ln T - \ln p + \ln a \\ \ln pV &= \ln aT \\ \text{ou} \\ pV &= aT. \end{aligned}$$

Acima, “ a ” é uma constante de integração. Se fizermos a constante a ser igual à R , a constante dos gases ideais, e reconhecêssemos V como um volume molar $V_m=V/n$, então poderíamos ter antecipado (ou recuperado) a equação de Clapeyron para os gases ideais: $pV_m = RT$.

Esta introdução mostra um pouco da capacidade e poder que têm as relações e propriedades do Cálculo diferencial e Integral, aliados às interpretações físicas corretas dos coeficientes que ocorrem em expressões diferenciais, para nos oferecer soluções robustas e completas de interesse da Física, Físico-Química e Química em geral. Destas análises novas relações termodinâmicas físicas ou físico-químicas úteis podem ser geradas e identificadas.

Nesta Aula vamos explorar, sob a luz de uma análise algébrica, as relações diferenciais existente entre a energia interna e as variações infinitesimais da temperatura e volume, assim como as relações diferenciais existentes entre a função entalpia e as variações da temperatura e pressão. Conduzidos pela expressão diferencial do primeiro princípio da termodinâmica, eq. 10.36 (Aula 10), veremos que, de fato, as variações infinitesimais da temperatura e volume são especialmente adequadas para uma descrição clara da variação de uma energia interna enquanto que o uso das variações infinitesimais da temperatura e pressão é especialmente adequado para uma descrição clara da variação de uma entalpia de um sistema termodinâmico. Dessas análises algébricas veremos como as propriedades físico-químicas já conhecidas, a capacidade térmica específica a volume constante ($c_{v,m}$) e a pressão constante ($c_{p,m}$), podem ser *definidas* a partir de uma relação diferencial de um energia interna dU ou de uma entalpia dH , respectivamente. Novas propriedades físico-químicas, explicitamente a pressão interna π_T e coeficiente de Joule-Thomson μ_{JT} , serão introduzidas e interpretadas. Em particular o coeficiente de Joule-Thomson tem uma grande importância nos processos de refrigeração e nos procedimentos preliminares para se alcançar baixas temperaturas.

2 A energia interna de um sistema termodinâmico como função da temperatura e do volume.

Na seção 3.1 da Aula 10 definimos a variação dU da energia interna de um sistema termodinâmico em função de duas propriedades que não são propriedades termodinâmicas de estado e sim propriedades dependentes do caminho, a saber, o calor e o trabalho. A relação entre estas três grandezas é conhecida pela relação diferencial da eq. 10.36, a expressão do primeiro princípio da termodinâmica. Essa definição fenomenológica advém do fato de podermos medir o

calor e o trabalho envolvido nas mudanças de estado. Uma vez definida, fizemos o cálculo da variação da energia interna para várias mudanças de estado termodinâmicas quando da variação da pressão ou da variação da temperatura ou da variação do volume do sistema.

Nesse último caso, vimos que a energia interna de um sistema constituído de gás ideal não varia com o volume e com a pressão do gás se sua temperatura permanecer inalterada (mudança de estado isotérmica). Portanto, a energia interna de um gás ideal varia somente com a temperatura. Veremos, no entanto, que a energia interna dos gases reais e da matéria nos demais estados físicos, sólido ou líquido, que ela pode apresentar varia mesmo em mudanças de estado isotérmicas.

Como a energia interna é uma propriedade de estado extensiva, se variamos a quantidade de matéria do sistema sua energia interna também muda. De uma forma geral, a energia interna do sistema deve variar toda vez que ele mudar de estado, quando pelo menos uma das quatro propriedades termodinâmicas básicas de estado, n , p , T ou V variam, acompanhando a transformação investigada. A exceção, é claro, são as mudanças de estado isoenergéticas (mudanças de estado onde a energia interna permanece constante), Um exemplo deste tipo de transformação é a expansão livre do experimento de Joule.

Uma vez que (para substâncias puras) as quatro propriedades termodinâmicas básicas de estado estão interligadas entre si através de uma equação de estado (vide seção 2.3, Aula 2), então mesmo que essas quatro propriedades variem só precisamos medir apenas três delas para termos completamente descrito um estado termodinâmico de uma substância. Podemos, assim, concluir que a energia interna deve ser uma função de três das quatro propriedades básicas de estado. Logo podemos escrever, em uma notação da matemática segura:

$$U = U_1(n, T, V) \quad \text{ou} \quad U = U_2(n, T, p) \quad \text{ou} \quad U = U_3(n, p, V) \quad \text{ou} \quad U = U_4(p, T, V) \quad [12.3]$$

Os índices 1 a 4 usados nessas equações são utilizados apenas para enfatizar que se trata de funções U_i diferentes

Nas equações 12.3 vemos que a energia interna é função de três variáveis de estado independentes. Uma vez que a quantidade de matéria está entre essas variáveis, podemos concluir que a energia interna é uma propriedade de estado extensiva da matéria (ver seção 2.3 da aula 2).

Entendemos como variáveis independentes, um conjunto de variáveis, a exemplo das variáveis (n, T, V) ou (n, T, p) ou (n, p, V) ou (p, T, V) tal que, uma vez escolhida uma delas, seu valor não pode ser definido ou determinado a partir dos valores das outras variáveis do conjunto.. Por exemplo, no primeiro caso, (n, T, V) a quantidade de matéria n não pode ser determinada apenas pelo conhecimento dos valores da temperatura T e do volume V do sistema; também a temperatura T não

pode ser determinada apenas pelo conhecimento dos valores da quantidade de matéria n e do volume V do sistema, assim como, o volume V não pode ser determinado apenas pelo conhecimento dos valores da quantidade de matéria n e da temperatura T do sistema. Essas quantidades variam livre e independentemente umas das outras.

Matematicamente não há nenhum impedimento ou dificuldade para se trabalhar com funções (reais) de três ou mais variáveis (reais) independentes. No entanto é sempre mais cômodo trabalhar com funções contendo um menor número de variáveis. Em particular, para se ter uma representação gráfica de uma função de três ou mais variáveis independentes, precisaríamos de fazê-la em um espaço de quatro ou mais dimensões, o que só é possível através de abstrações algébricas ou por meio de curvas de níveis (como as representações geográficas tridimensionais projetadas como curvas bidimensional de um mapa plano) de seções transversais selecionadas da superfície multidimensional analisada. Essa situação simplifica-se consideravelmente se uma redução de variáveis do problema puder ser feita às custas de se ter uma solução especial (e não geral) para o problema analisado. Nesta e nas próximas aulas vamos fazer uma simplificação nesta direção, reservando todos os casos a serem tratados para sistemas termodinâmicos fechados envolvendo substâncias puras apenas. Para tais sistemas, a quantidade de matéria n é mantida fixa e, assim, pode ser retirada da lista de variáveis apresentadas acima. Mais tarde, quando necessitarmos de investigar casos de interesse prático como as misturas de dois ou mais componentes, sistemas reativos ou sistemas abertos, então esta aproximação será reavaliada.

Para sistemas fechados, n é uma constante, a energia interna pode ser escolhida como dependente das variáveis $(T \text{ e } V)$ ou de $(T \text{ e } p)$ ou de $(p \text{ e } V)$. Para qualquer um desses casos, podemos representar graficamente a função energia interna em uma projeção tridimensional. A figura obtida será de uma superfície para a energia interna gerada pela varredura das duas variáveis independentes escolhidas.

Vamos iniciar o nosso estudo considerando a energia interna de um sistema fechado como uma função de T e V , *i.e.*, $U \equiv U(T, V)$. Dessa forma, variando somente T ou somente V ou, em geral, simultaneamente T e V , variamos também a energia interna U . Este comportamento é mostrado na Figura 12.1(a), ou por sua projeção no plano UT , (U o eixo das ordenadas e T o eixo das abscissas), conforme ilustrado na Figura 12.1(b).

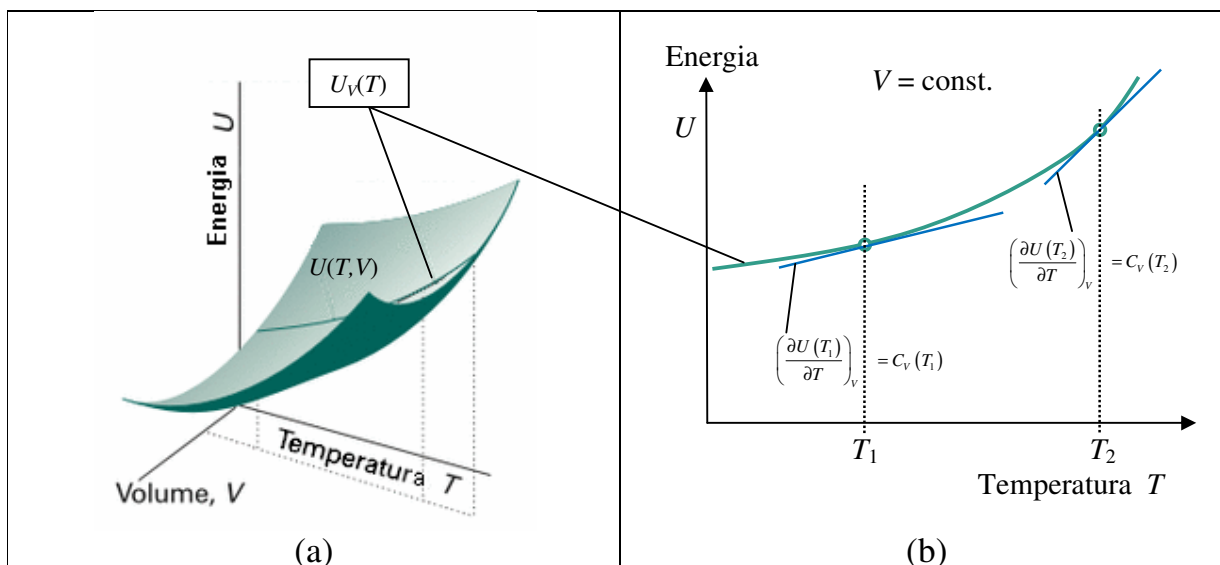


Figura 12.1: Energia interna como função da temperatura e do volume. Mudanças de estado com caminhos iguais às linhas mostradas nos dois gráficos representam uma mudança de estado isovolumétrica.

- (a) A superfície da energia interna como função da temperatura e do volume, $U \equiv U(T,V)$, no espaço tridimensional. A linha mais escura sobre a superfície é a intercessão da superfície com um plano vertical perpendicular ao eixo do volume.
- (b) A curva (linha) no espaço bidimensional obtida da intercessão de um plano vertical paralelo ao plano UT e perpendicular ao eixo V para um dado valor do volume na Figura 12.1(a) com a superfície de U , é uma função de uma única variável $U \equiv U_V(T)$. Como existem infinitos valores de volumes que podem se escolhidos para obter essa interseção, existem infinitas linhas, funções $U_V(T)$, diferentes, uma para cada valor constante do volume. Justapostas a coleção de todo as as linhas $U_V(T)$ define a superfície de energia interna $U(T,V)$. As duas retas tangentes traçadas têm inclinações iguais às derivadas parciais da energia relativamente à temperatura e determinam as capacidades térmicas a volume constante em duas temperaturas diferentes. A capacidade térmica a volume constante em T_2 é maior que em T_1 : $C_V(T_2) > C_V(T_1)$.



Quadro complementar 12.1:

O comportamento geral visto na Figura 12.1(a) para a superfície da energia interna U produzido pelas variações da temperatura e volume pela pode ser melhor visualizado fazendo uma analogia com o deslocamento de uma pessoa andando sobre um relevo qualquer.

A superfície do relevo é função da latitude (eixo y horizontal) e longitude (eixo x horizontal). Alterando sua posição em latitude e longitude sua posição em altitude (eixo z vertical), por exemplo, em relação ao nível do mar, também altera. Cada passo dado na direção do eixo x ou do eixo y implica em subir ou descer sobre a superfície do relevo. Isso pode ser verificado em qualquer lugar usando-se um localizador GPS.

Sempre que um sistema termodinâmico tem sua temperatura alterada, ou é alterado o seu volume ou ambos, a energia interna pode ser alterada. A taxa de variação da energia interna pela variação unitária da temperatura, mantido constante o volume, é representada matematicamente pela derivada parcial

$$(\partial U/\partial T)_V,$$

que, geometricamente representa a inclinação da superfície de energia interna ao longo da direção representada pelo eixo da temperatura, ver Figura 12.1(b). De forma análoga, a taxa de variação da energia interna por variação unitária do volume, mantida constante a temperatura, é representada matematicamente pela derivada parcial

$$(\partial U/\partial V)_T,$$

que, geometricamente, representa a inclinação da superfície na direção representada pelo eixo de volume em um dado ponto. Geometricamente, o sinal positivo ou negativo dessas derivadas parciais nos informa se as inclinações da superfície de energia naquelas direções é ascendente ou descendente, respectivamente. Isto é, se estamos subindo ou descendo o relevo definido para a energia interna. Isto também significa que há uma taxa de aumento (sinal positivo) ou diminuição (sinal negativo) nos valores da energia interna pela variação da variável termodinâmica (T ou V) considerada. Quanto maior o valor absoluto dessas derivadas parciais, maior é a variação da energia interna por unidade de variação da temperatura ou do volume.

2.1 A diferencial total da energia interna

Em matemática a variação infinitesimal dU , crescente (positiva) ou decrescente (negativa) de uma função U que dependente duas variáveis independentes T e V , pode ser sempre expressa em termos das variações infinitesimais dT e dV ocorridas com essas variáveis. O resultado dessa operação é denominado de uma **diferencial total** da função U em termos das variações infinitesimais de suas variáveis e é representado como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad [12.4]$$

ou na forma mais compacta:

$$dU = U_V dT + U_T dV \quad [12.5]$$

com as identificações,

$$\begin{aligned} U_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ U_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad [12.6]$$

Nas definições de U_V e U_T , convencionadas pela eq. 12.6, o índice indicado (V ou T), subscrito à função U , refere-se à variável mantida constante na derivada parcial de U , uma função de apenas duas variáveis. Dever ser observado que os coeficientes U_V e U_T multiplicadores das variações infinitesimais dT e dV , respectivamente, na eq. 12.5 são, em geral, também funções das variáveis T, V :

$$\begin{aligned} U_V &\equiv U_V(T, V) \\ U_T &\equiv U_T(T, V) \end{aligned} \quad [12.7]$$

Da discussão acima, vemos que a diferencial dU da energia interna escrita na eq. 12.5 é totalmente equivalente à escrita na eq. 12.4 uma vez que as relações da eq. 12.6 são satisfeitas entre os coeficiente U_V, U_T (da eq. 12.5) e $(\partial U/\partial T)_V$ e $(\partial U/\partial V)_T$ (da eq. 12.4). Neste caso, a diferencial dU da eq. 12.5 é chamada de uma **diferencial exata** (veja quadro abaixo). Em uma diferencial exata, cada uma das contribuições para a diferencial total dU pode, por sua vez, ser obtida do produto da taxa de variação da variável dependente, aqui a energia interna, por unidade de variação de uma das variáveis independente pela variação infinitesimal da respectiva variável independente,

aqui a temperatura e o volume. Essas taxas de variação são representadas pelas derivadas parciais $(\partial U/\partial T)_V$ ou $(\partial U/\partial V)_T$ que aparecem na expressão da diferencial total.

⇕ Quadro complementar 12.2:

Todas as diferenciais que têm a forma da eq. 12.5 e que podem ser interligadas à forma da eq. 12.4 **SE** os seus coeficientes satisfizerem as condições da eq. 12.6, são denominadas de **diferenciais exatas**. A diferencial total dU da energia interna escrita na eq. 12.5 é uma diferencial exata visto que, por construção, seus coeficiente U_V e U_T satisfazem as relações da eq. 12.6. Há casos em que as relações análogas às requeridas pela eq. 12.6 **NÃO** são satisfeitas, entretanto. Ainda assim, uma diferencial que tem a forma da equação 2.5 pode ser escrita, mas não como na eq. 2.4.

Para exemplificar, se $df(x,y)$ é uma diferencial total arbitrária nas variáveis infinitesimais dx e dy , sua diferencial total é escrita como

$$df(x,y) = g(x,y)dx + h(x,y)dy \quad [12.7]$$

equação que tem uma forma totalmente análoga à da eq. 2.5. Entretanto, os coeficientes $g(x,y)$ e $h(x,y)$ não precisam satisfazer relações como exigidas pela eq. 12.6. Se,

$$\begin{aligned} g(x,y) &\neq \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y \\ h(x,y) &\neq \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x \end{aligned} \quad [12.8a]$$

então **não** podemos escrever uma diferencial para $df(x,y)$ análoga à eq. 2.4, e assim, a diferencial da eq. 12.7 será chamada de uma diferencial **não exata**. Por outro lado, caso tenhamos satisfeitas as condições

$$\begin{aligned} g(x,y) &= \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y \\ h(x,y) &= \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x \end{aligned} \quad [12.8b]$$

então a diferencial $df(x,y)$ poderá ser escrita na forma análogo à da eq.

2.4 e, apenas neste caso, saberemos que $df(x,y)$ é uma diferencial **exata** (da função $f(x,y)$) Em termodinâmica, calor e trabalho possuem diferenciais **não exatas** enquanto que energia interna U (e, como veremos abaixo, a entalpia H) possui uma diferencial total dU (e dH) **exata**. A não ser que se diga explicitamente o contrário vamos tratar nesta, e nas demais aulas, apenas com diferenciais exatas.

Podemos ler, agora, a equação 12.5 ou sua equivalente 12.4. Pela equação 12.5 vemos que a variação infinitesimal da energia interna dU resulta da contribuições duas parcelas: a primeira contribuição é a variação infinitesimal da energia quando a temperatura varia infinitesimalmente mantendo o volume constante, que é representada pelo símbolo U_V enquanto que a segunda contribuição vem da variação infinitesimal da energia quando o volume varia infinitesimalmente, mantendo a temperatura constante, que é representada pelo símbolo U_T . Sinteticamente,

Lendo a diferencial total da eq. 12.5 ou 12.4: Por ser uma diferencial exata, a variação infinitesimal da energia interna é igual à taxa de variação da energia interna por unidade de variação da temperatura à volume constante vezes a variação da temperatura mais a taxa de variação da energia interna por unidade de variação do volume à temperatura constante vezes a variação do volume.

Na Figura 12.2 temos uma representação geométrica de cada parcela que entra na composição da variação infinitesimal total dU da energia interna. Na Figura 12.2(a) é ilustrada a taxa de variação $U_V = (\partial U / \partial T)_V$, na Figura 12.2(b) a taxa de variação $U_T = (\partial U / \partial V)_T$, enquanto a variação infinitesimal total da energia interna seu diferencial total dU , é representado na Figura 12.2(c). Podemos ver, pela Figura 3.2(c), que, geometricamente, as contribuições para a variação infinitesimal dU da energia interna são somadas como os componentes de um vetor ao longo de cada direção dT e dV .

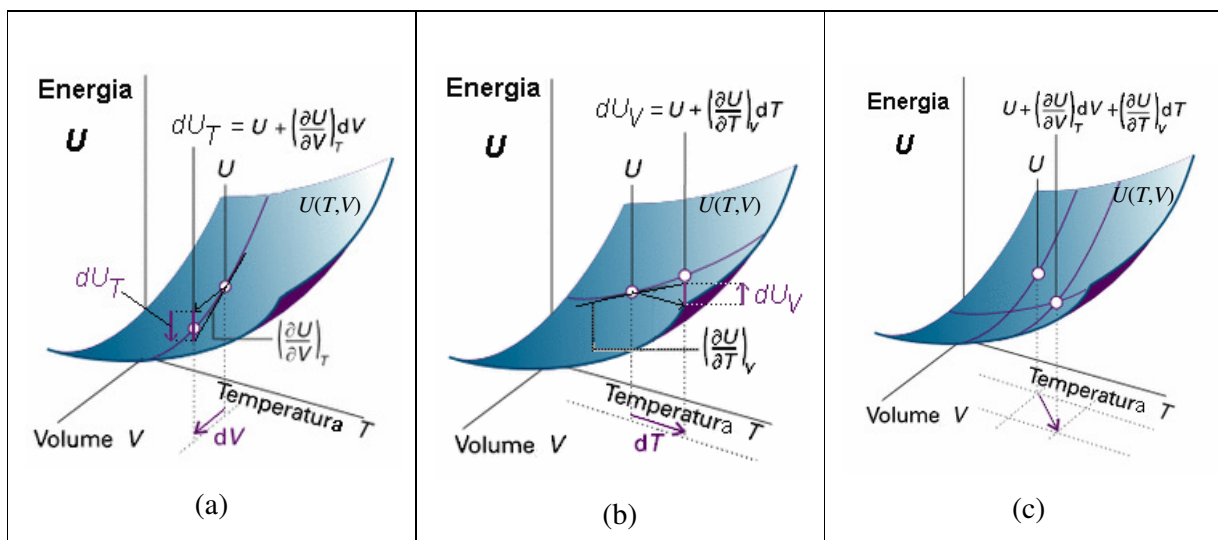


Figura 12.2: Interpretação geométrica das contribuições (parcelas) para a diferencial total dU da energia interna. A diferencial total representa a variação infinitesimal da energia dU sobre a superfície da função $U(T, V)$. Figuras adaptadas da referência [ATKINS 2006]

- (a) Variação infinitesimal da energia interna $U(T, V)$ ao longo de uma variação infinitesimal dV do volume, mantida a temperatura constante. A linha obtida na superfície $U(T, V)$ é uma isoterma $U_T(V)$.
- (b) Variação infinitesimal U_V ao longo de uma variação infinitesimal dT da temperatura, mantido o volume constante. A linha obtida na superfície $U(T, V)$ é uma isocórica ou isovolumétrica $U_V(T)$.
- (c) A variação infinitesimal total da energia interna, $dU = U_V dT + U_T dV$. dU é a soma da variação infinitesimal da energia ao longo da direção dT com uma taxa de variação U_V , e ao longo de dV com uma taxa de variação U_T .

Por meio de uma diferencial total podemos alterar o valor de uma propriedade termodinâmica dependente de duas ou mais suas variáveis independentes, pela alteração dos valores das suas variáveis independentes. No caso das diferenciais de duas variáveis independentes temos três maneiras de variar o valor da propriedade termodinâmica.

Tomemos como exemplo a diferencial da energia interna como função da variação de sua temperatura e do seu volume, como dado pela eq. 12.4. Para alterar o valor de da diferencial dU , podemos: (i) variar a energia interna pela variação variando apenas da temperatura enquanto o volume é mantido constante. Neste caso, escrevemos:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot$$

Também, podemos, (ii) variar a energia interna variando apenas o volume enquanto a temperatura é mantida constante. Assim,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

Finalmente, (iii) podemos variar a energia interna variando simultaneamente tanto a temperatura quanto o volume. Voltando à analogia de uma caminhada em um relevo (ver quadro complementar 1), se, partindo de uma certa posição (ponto) inicial de referência, a cada passo dado caminhando no sentido leste avançamos 10 centímetros, enquanto, partindo desse mesmo ponto, para cada passo dado caminhando no sentido sul avançamos 30 centímetros, então se dermos um passo na direção sudeste deveremos deslocar aproximadamente 31,6 centímetros. Assim podemos variar nossa posição caminhando somente para o leste, ou somente para o sul, ou para o sudeste (um deslocamento simultâneo para o sul e leste).

2.2 A energia interna e as mudanças de estado isovolumétricas

Nas mudanças de estado isovolumétricas poderemos alterar a energia interna do sistema se alteramos sua temperatura, e conseqüentemente sua pressão. Considerando o caso particular em que nenhum trabalho especial (além do trabalho de expansão e compressão do gás) esteja envolvido, a única forma que resta para que a temperatura do sistema possa ser alterada é através da transferência de calor ao sistema. Esse calor transferido em um processo isovolumétrico é chamado de calor a volume constante e recebe o símbolo q_v . Lembramos que diferenciar a forma de calor trocado como um sistema é essencial na termodinâmica porque o calor é uma propriedade que depende do caminho da transformação, recebendo valores distintos dependendo de como a mudança de estado é executada.

2.2.1 A definição da capacidade térmica isovolumétrica C_V como uma derivada parcial da energia termodinâmica

Anteriormente, definimos a capacidade térmica molar a volume constante através de uma derivada parcial, eq. 8.16 (Aula 8) envolvendo o calor a volume constante. A eq. 8.16 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$c_{v,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \frac{dq_V}{dT} \quad [12.9]$$

Inserindo nessa equação a eq. 10.45 (seção 3.5 da Aula 10) que estabelece $dU = dq_V$, obtemos

$$c_{v,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [12.10]$$

Em termos da capacidade térmica a volume constante C_V de todo o sistema podemos reescrever essa equação, multiplicando-a por n , da seguinte forma:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [12.11]$$

Portanto, uma definição alternativa para a capacidade térmica a volume constante de um sistema é possível e é dada, como nas eqs. 12.10 ou 12.11, como a taxa de variação da energia interna por unidade de variação da temperatura em processos isovolumétricos. Uma vez que a energia interna a volume constante é uma função da temperatura, sua derivada com relação à temperatura, é, em geral também uma função da temperatura; assim $C_V \equiv C_V(T)$.

A derivada parcial da eq. 12.11 aparece na diferencial total da energia interna, eq. 12.4. Para as mudanças de estado isovolumétrica, fazemos $dV = 0$, e a segunda parcela da eq. 12.4 torna-se identicamente nula. Neste caso, a energia interna do sistema é alterada apenas pela variação de sua temperatura (e eventualmente, também, pela variação de sua pressão). Assim para mudanças de estado isovolumétricas, a equação

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V(T) dT \quad [12.12]$$

(processos isovolumétricos, qualquer sistema)

é, em geral, satisfeita.

A capacidade térmica a volume constante de qualquer substância é sempre uma quantidade positiva e o aumento isovolumétrico da temperatura implica, assim, necessariamente em um aumento da energia interna do sistema.

Do ponto de vista microscópico, podemos interpretar este resultado concebendo que, nos processos isovolumétricos, a energia potencial média total que atua entre as partículas (átomos ou moléculas) que formam um sistema permanece constante e, portanto, a variação da energia nos processos isovolumétricos se deve somente à variação da energia cinética média das partículas do sistema. Vale lembrar que, pelo modelo cinético dos gases, a energia cinética média está associada ao movimento relativo entre as unidades elementares (átomos ou moléculas) do sistema.

Podemos obter a variação finita da energia em mudanças de estado isovolumétricas integrando a eq. 12.12 para obter:

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT \quad [12.13]$$

Para efetuarmos a integral da equação acima precisamos conhecer como a capacidade térmica a volume constante varia com a temperatura, *i.e.*, precisamos conhecer a função $C_V(T)$ uma vez que a derivada da energia em relação à temperatura é também uma função da temperatura. Esta dependência pode ser avaliada por meio de uma curva isovolumétrica, como ilustrada na Figura 12.2(b), através da inclinação de suas tangentes (derivada $(\partial U/\partial T)_V$), que tem valores diferentes para diferentes valores de temperatura.

Para um grande número de problemas de interesse prático, as temperaturas inicial e final da mudança de estado são muito diferentes entre si. Neste caso, a capacidade térmica a volume constante pode ser considerada uma constante cujo valor igual à capacidade térmica média a volume constante no intervalo. Esta situação é comum na bibliografia termodinâmica ou em manuais (os também chamados *Handbooks*), onde um único valor numérico para a capacidade térmica a volume constante de uma substância é dado ou referido. Se considerarmos apenas a capacidade térmica média em uma faixa estreita de temperaturas, a integral da eq. 12.13 simplifica-se, pela saída desta constante para fora do sinal da integral:

$$\Delta U = \bar{C}_V \int_{T_i}^{T_f} dT = \bar{C}_V \Delta T = n \bar{c}_{V,m} \Delta T = m \bar{c}_V \Delta T \quad [12.14]$$

Exercício 12.1:

FAÇA o que se pede:

- (a) 2 mol de um gás ideal monoatômico inicialmente a 0°C e 1 atm sofre um aquecimento isovolumétrico até dobrar sua temperatura. **CALCULE** a variação de energia interna (em J mol⁻¹) para essa mudança de estado.
- (b) A capacidade térmica molar a volume constante aproximada da amônia pode ser obtida pelo polinômio:

$c_{V,m}(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 21,44 + 25,1 \times 10^{-3}T - \frac{1,55 \times 10^5}{T}$. A temperatura T que entra nesta expressão corresponde à uma temperatura absoluta (em graus Kelvin). 2 mol de amônia, inicialmente a 0°C e 1 atm, sofre um aquecimento isovolumétrico até dobrar sua temperatura. **CALCULE** a variação de energia interna (em J mol⁻¹) dessa mudança de estado.

2.3 A energia interna e as mudanças de estado isotérmicas

Definimos a derivada parcial da energia interna relativa ao volume em processos isotérmicos como uma nova propriedade termodinâmica denominada **pressão interna**, que recebe o símbolo π_T . Essa pressão interna π_T não é a pressão p (externa) que um sistema exerce ou sofre das suas vizinhanças. Microscopicamente, a pressão interna π_T está relacionada com a pressão com que as entidades elementares de um sistema (átomos ou moléculas) exercem entre si e não a pressão que essas unidades elementares exercem sobre as paredes do sistema. A origem da pressão interna são as interações interatômicas ou intermoleculares presentes em uma amostra da matéria.

A definição da pressão interna é através da variação infinitesimal da energia interna de um sistema termodinâmico por unidade da variação de seu volume em processos isotérmicos:

$$\pi_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad [12.14]$$

Com a definição da pressão interna e da capacidade térmica a volume constante, a diferencial total da energia interna, eq. 12.4 assume uma forma mais simples e informativa:

$$dU = C_V dT + \pi_T dV \quad [12.15]$$

Para uma mudança de estado isotérmica, $dT = 0$, A primeira parcela da eq. 12.15 se anula e a energia interna do sistema pode ter o seu valor alterado apenas com a variação de seu volume (e, também de sua pressão):

$$dU = \pi_T dV \quad [12.16]$$

Para mudanças de estado envolvendo uma expansão isotérmica, $dV > 0$ e $dT = 0$, há um aumento ou redução da energia interna do sistema dependendo do sinal algébrico, positivo ou negativo, respectivamente, de π_T . Para uma compressão isotérmica, $dV < 0$ e $dT = 0$, o oposto é observado.

Exercício 12.2:

Dê uma interpretação baseada em argumentos microscópicos para justificar que a variação da energia interna nos processos isotérmicos se deve exclusivamente à variação da energia potencial entre as moléculas ou átomos de um sistema termodinâmico.

Proseguindo, a integração da eq. 12.16 leva a:

$$\Delta U = \int_{V_i}^{V_f} \pi_T dV \quad [12.17]$$

Para efetuarmos esta integral, é necessário conhecer como π_T varia com o volume, *i.e.*, precisamos conhecer a função $\pi_T(V)$. De fato, π_T é esperado ser uma função do volume do sistema, uma vez, devido à sua definição pela eq. 12.14, a derivada da energia interna em relação ao volume é, por si, também uma função do volume. Esta propriedade pode ser qualitativamente verificada na Figura 12.2(a), que mostra claramente que a derivada $(\partial U/\partial V)_T$ tem valores diferentes para diferentes valores do volume ao longo da (curva) isoterma representada; as tangentes $(\partial U/\partial V)_T$ dessa curva têm diferentes inclinações para diferentes valores de volume.

2.3.1 Mudanças de estado isotérmicas com gás ideal

O experimento de Joule, seção 2.1 da Aula 11, estabeleceu que a energia de um gás ideal não depende da variação de seu volume em processos isovolumétricos. Portanto, a pressão interna definida na eq. 12.14 deve ser nula para o gás ideal, de acordo com a eq. 11.12 (Aula 11) da lei de Joule. Isso era de se esperar tendo em vista que as moléculas do gás ideal não interagem entre si, por causa disso afastar ou aproximar as moléculas de um gás ideal à temperatura constante não altera sua energia potencial.

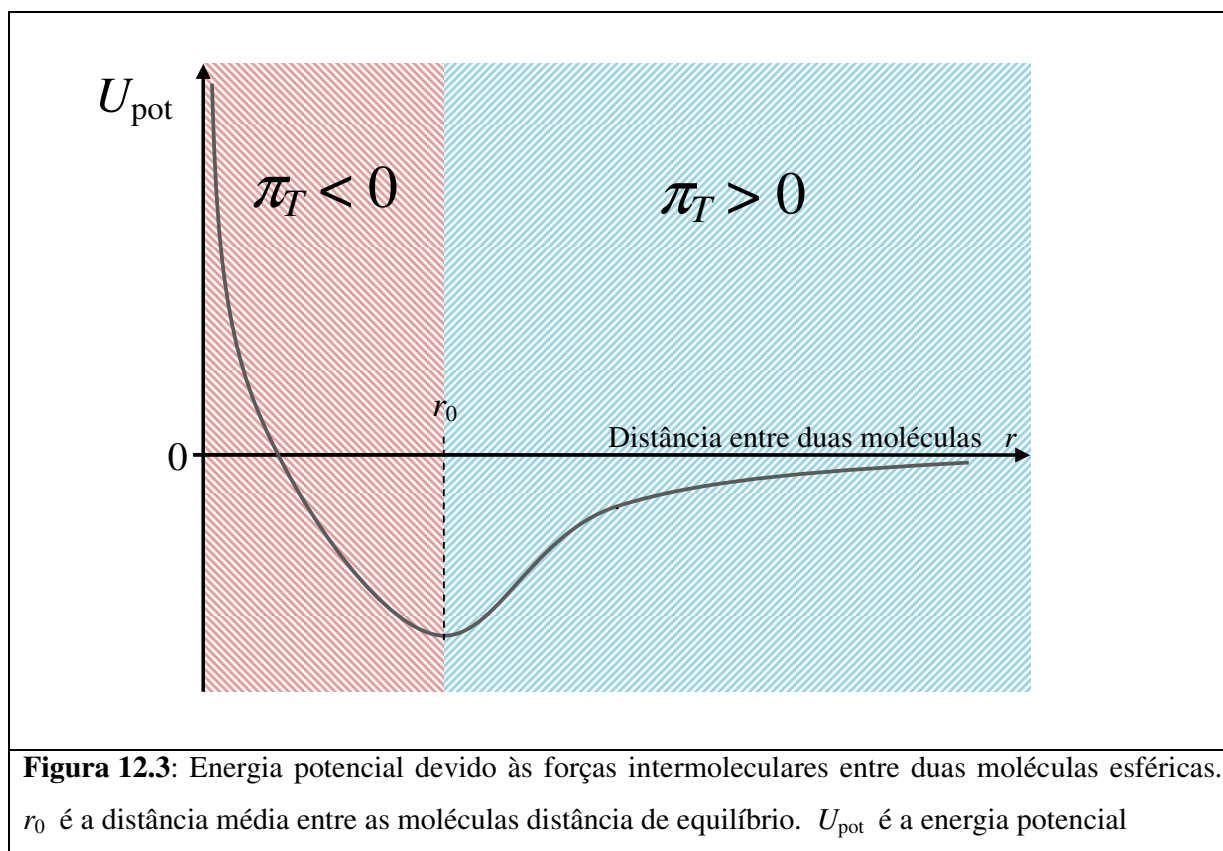
$$\pi_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad [12.18]$$

Como consequência da lei de Joule, eq. 12.18, a diferencial total da energia para qualquer mudança de estado, mesmo as não isovolumétricas, para o gás ideal toma sempre a forma da eq. 12.12, enquanto sua variação da energia interna será dada pela eq. 12.13 ou pela eq. 12.14.

Para os gases reais, π_T não é nulo, mas é em geral muito pequeno. Quando um gás real está em altas pressões suas moléculas estão muito próximas umas das outras, praticamente se tocando, as forças repulsivas entre as moléculas são predominantes em relação às forças atrativas. Nessas condições reduzir isotermicamente o volume do gás aproximando ainda mais suas moléculas aumenta a energia potencial entre elas e a pressão interna é positiva, $\pi_T < 0$. Em pressões moderadas e baixas, as forças atrativas são predominantes e a pressão interna é positiva, $\pi_T > 0$, uma vez que afastar isotermicamente as moléculas do gás aumenta sua energia potencial. Como todo gás real se

aproxima do comportamento de um gás ideal quando sua pressão tende a zero e suas moléculas tendem a ficar infinitamente separadas dumas das outras, então π_T também tende a zero nessas condições. Esse comportamento da pressão em relação às interações intermoleculares é mostrado na Figura 12.13. Para líquidos e sólidos π_T tem valores bem altos, tanto mais altos quanto mais fortes forem as interações intermoleculares. Após estudarmos o segundo princípio da termodinâmica nos será possível demonstrar que para qualquer sistema a pressão interna está relacionada à temperatura, à pressão, e ao coeficiente de tensão isovolumétrico γ , que é igual à razão entre o coeficiente de dilatação térmica volumétrico α_V e ao coeficiente de compressibilidade isotérmico κ_T através da equação :

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{\alpha_V}{\kappa_T} - p \quad [12.19]$$



Exercício 12.2:

FAÇA o que se pede:

- (a) 2 mol de um gás ideal monoatômico inicialmente a 0°C e 1 atm sofre uma expansão isotérmica até dobrar seu volume. **CALCULE** a variação de energia interna dessa mudança de estado.
- (b) Considerando a amônia como um gás de van der Waals, **MOSTRE** que a pressão interna π_T da amônia é dada pela equação:

$$\pi_T / \text{atm} = 4,169 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2} \times n^2 \times V^{-2},$$

Para a amônia, o valor numérico da constante a da equação de van der Waals para é 4,169 atm L² mol⁻² é, de acordo com Tabela 6.3 da Aula 6.

- (c) 2 mol de amônia inicialmente a 0°C e 22,414 L sofre uma expansão isotérmica até dobrar seu volume. **CALCULE** a variação de energia dessa mudança de estado.
- (d) **DEDUZA** a expressão matemática da pressão interna π_T para o gás real da correção do covolume cuja equação de estado é a eq. 6.7 da Aula 6, , abaixo transcrita:

$$p_{\text{covol}} = \frac{RT}{V_m - b} \quad \text{ou} \quad p_{\text{covol}} = \frac{nRT}{V - nb}$$

DISCUTA sobre a validade da lei de Joule do gás ideal também para esse gás.

- (e) Usando o resultado do item (d) **JUSTIFIQUE** porque a pressão interna π_T de um gás real não pode estar relacionada ao volume intrínseco ocupado pelas moléculas do gás, o covolume, e portanto só pode estar relacionado às interações intermoleculares. **JUSTIFIQUE** também porque a capacidade térmica a volume constante do gás do covolume é igual a do gás ideal.

2.4 As mudanças de estado isoenergéticas.

Voltemos à nossa analogia entre as funções de duas variáveis independentes e o relevo. Podemos mudar nossa posição de longitude e de latitude sobre um relevo caminhando de forma a nunca subir ou descer ladeiras, mantendo sempre a uma altitude constante. As linhas férreas são em geral construídas dessa forma, contornando morros e vales quase não alterando a altitude, uma vez que a roda de ferro deslizaria sobre os trilhos se tentássemos forçar o trem a movimentar-se nestas situações desfavoráveis.. Em matemática e em topologia as linhas que marcam um mesmo valor de uma variável dependente (por exemplo, a mesma altitude) sobre uma superfície, para diferentes

valores das variáveis independentes (por exemplo, a longitude e latitude) são chamadas de **curvas de nível**. Nesse sentido as linhas de uma isoterma, ou uma isocórica, como aquelas mostradas na Figura 12.2, ou ainda uma isóbara, ou uma isoenergética são curvas de níveis.

Outra consequência da lei de Joule é que toda mudança de estado isotérmica de um gás ideal é **isoenergética**, *i.e.*, não varia sua energia. Mudanças de estado isoenergéticas também podem ocorrer vários outros sistemas mantidos sob condições específicas. Para as transformações isoenergéticas, é necessário que o aumento da energia causado por uma das duas parcelas do diferencial total da energia, eq. 12.4 ou eq. 12.5 seja cancelado pela redução da energia causada pela outra parcela. Assim essas duas parcelas têm o mesmo valor absoluto, mas de sinais contrários. Também, sob o ângulo da eq. 10.36 (Aula 10), uma transformação isoenergética é equivalente a dizer que o trabalho e o calor envolvidos nessa transformação se cancelam, ou ainda, que o trabalho produzido seja igual ao calor absorvido, ou o trabalho destruído seja igual ao calor liberado.

Para as mudanças de estado isoenergéticas, a variação da energia é nula, assim temos : $dU=0$ ou, equivalentemente, $\Delta U = 0$. Inserindo esses resultados na eq. 10.36 ou 10.35 (Aula 10), respectivamente, obtemos:

$$dq = -dw \quad \text{ou} \quad q = -w \quad [12.20].$$

Por outro lado, usando a eq. 12.4, teremos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad [12.21]$$

ou, usando as definições das derivadas parciais das equações 12.11 e 12.14,

$$C_V dT = -\pi_T dV \quad [12.22]$$

que nos fornece um outra relação a ser satisfeita para as transformações isonenergéticas.

Exercício 12.3:

FAÇA o que se pede:

- (a) Considere um sistema para o qual a capacidade térmica a volume constante C_V e a pressão interna π_T são, ambos, quantidades constantes. INTEGRE a equação 12.22, para este caso, e

obtenha uma relação entre a pressão interna e a capacidade térmica a volume constante para essa transformação isoenergética. Usando C_V e π_T para símbolos dessas constantes **INTEGRE** a eq.12.22.

- (b) Repita o questão do item (a) acima para o caso da da capacidade térmica a volume constante ser conhecida pelo polinômio de terceiro grau, $C_V(T) = k_0 + k_1T + k_2T^2 + k_3T^3$. Nesse polinômio, os coeficientes k_0, k_1, k_2 e k_3 são números reais positivos.

3 A energia interna como função da temperatura e da pressão ou como função do volume e da pressão

Na seção anterior a energia interna foi tratada como uma função da temperatura T e volume V de de um sistema fechado. No entanto, como discutido no início daquela seção, poderíamos igualmente termos considerando a energia interna como uma função da temperatura e da pressão, $U(T,p)$ ou como mesmo uma função da pressão e do volume, $U(p,V)$. Nesses casos, escreveríamos as diferenciais totais da energia interna, á semelhança do que foi feito na seção 2.1, respectivamente, nas seguintes formas:

- Energia interna função da temperatura e pressão, $U(T,p)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \quad [12.23]$$

ou na forma mais compacta:

$$dU = U_p dT + U_T dp \quad [12.24]$$

com as identificações,

$$U_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$$
$$U_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$$

e,

- Energia interna função do volume e pressão, $U(V,p)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp \quad [12.25]$$

ou, na forma mais compacta:

$$dU = U_p dV + U_V dp \quad [12.26]$$

com as identificações,

$$U_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p$$

$$U_V = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V$$

Como feito anteriormente, gostaríamos de identificar cada uma das derivadas parciais que aparecem nas equações 12.23 e 12.25 com alguma propriedade termodinâmica mensuráveis. No entanto, utilizando algumas propriedades matemáticas, ver quadro 12.3, para derivadas parciais, veremos que os coeficientes das eqs. 12.23 e 12.25 podem ser escritos como em termos das propriedades já conhecidas, as capacidades caloríficas C_V ou C_p , os coeficientes de deformação térmico volumétrico α_V e compressão isotérmica κ_T e pressão interna π_T .

↕ Quadro complementar 12.3:

Dois resultados importantes envolvendo derivadas parciais

- 1) Considere uma função $z(x,y)$ real depende de duas variáveis reais, x e y . Se $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$ tem a recíproca $\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}$, então:

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \quad [12.27]$$

Note as posições invertidas das derivadas parciais nos numeradores e denominadores da equação acima. Este resultado é válida para qualquer ordem de entrada das variáveis x , y e z na equação 12.27.

- 2) Seja $z(x,y)$ uma função real de duas variáveis reais x e y . Para esta função, podemos formar três derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$

. Observe a ordem cíclica com que as variáveis x , y e z aparecem

nessas derivadas parciais. Com essas três derivadas parciais temos o importante resultado:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1 \quad [12.28]$$

O produto dessas três derivadas parciais é igual a -1. Uma vez mais, observe o caráter cíclico das variáveis x , y e z , que entram na equação 12.28. Esta relação é chamada de regra da cadeia de Euler para derivadas parciais.

Para demonstrar um desses resultados, re-escrevemos a equação 12.4,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Dividindo essa equação por dT , e mantendo a pressão constante, obtemos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

A derivada parcial $(\partial T/\partial T)_p$ nessa equação é igual à unidade: $(\partial T/\partial T)_p = 1$. Também, lembrando da definição do coeficiente de dilatação térmica volumétrico, α_v , eq. 3.5 (Aula 3), podemos escrever a expressão desejada para a variação da energia interna com relação à variação da temperatura, mantendo a pressão constante:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \alpha_v \pi_T V \quad [12.29]$$

Essa equação mostra que a derivada da energia relativamente à temperatura em processos isobáricos é igual à capacidade térmica a volume constante mais uma parcela dada pelo produto do coeficiente de dilatação térmica volumétrico pela pressão interna e pelo próprio volume. Deste resultado, observe, que todas as variações do tipo $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{X?}$ corresponde à uma capacidade térmica genérica $C_{X?}$; porém esta capacidade térmica não é necessariamente igual à capacidade térmica a volume constante, C_V . É muito menos a capacidade térmica à pressão constante C_p (que é identificada à função entalpia H , e não à energia interna, ver a próxima seção) A identificação da capacidade térmica que a variação $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{X?}$ corresponde depende inteiramente da variável “X?” que é mantida constante na transformação termodinâmica que se quer investigar.

A valor da capacidade térmica $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{X?}$ pode ser maior ou menor que C_V , a capacidade térmica a volume constante, dependendo do sinal de α_V e de π_T . No caso particular de um gás ideal, essas duas capacidades térmicas são idênticas, uma vez que a pressão interna para um gás ideal é nula. Assim, para o gás ideal, a capacidade térmica a volume constante pode ser igualmente definida através de duas derivadas parciais da energia:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \quad (\text{válido apenas para gases ideais})$$

De forma análoga, podemos interpretar e dar um valor para a segunda derivada parcial da equação 12.23:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T \pi_T V \quad [12.30]$$

Para se obter a eq. 12.30, na seqüência, dividimos a eq. 12.4 por dp , mantemos a temperatura constante e reconhecemos o produto das derivadas parciais,

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

Note que das seis derivadas parciais da energia em relação às propriedades básicas da termodinâmica p , T e V , definidas nas equações eq. 12.11, eq. 12.14, eq. 12.29, eq. 12.30, eq. 12.31 e eq. 12.32, as duas primeiras são as de definição e medição mais simples. Isso mostra o interesse prático em iniciar a discussão das propriedades da função energia em termos das variáveis de estado temperatura e volume. Veremos, no entanto, que o diferencial total da energia pode ser escrito de uma forma ainda mais simples que aquela da eq. 12.15, considerando a energia como uma função do volume e da entropia, esta última uma propriedade de estado ainda não estudada pois será definida com o segundo princípio da termodinâmica.

Exercício 12.4:

FAÇA o que se pede:

(a) De forma análoga a apresentada acima para a obtenção da eq. 12.29 e da eq. 12.30.

DEDUZA a equação para a primeira derivada parcial $(\partial U/\partial p)_V$ da eq. 12.25, demonstrando a eq. 12.31 abaixo.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{\kappa_T C_V}{a_V} \quad [12.31]$$

(b) De forma análoga a apresentada acima para a obtenção da eq.12.29 e da eq.12.30.

DEDUZA a equação para a segunda derivada parcial $(\partial^2 U/\partial V \partial p)_p$ da eq.12.25, demonstrando a eq.12.32 abaixo.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial p}\right)_p = \frac{C_V}{a_V V} + \pi_T \quad [12.32]$$

(c) **Mostre** que, assim como a derivada $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ é nula para um gás ideal, também é nula a derivada da energia total relativa à pressão em processos isotérmicos, *i.e.* mostre que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (\text{válido apenas para gases ideais}) \quad [12.33]$$

4 A entalpia como função da temperatura e da pressão

Na eq.11.23 da seção 2.4 da Aula 11, definimos a propriedade de estado entalpia como $H = U + pV$. Assim como no caso da energia, a entalpia pode ser escrita como uma função de três entre qualquer uma das quatro propriedades de estado básicas n, p, T e V . Assim a exemplo das equações eq. 12.3 para a energia interna, equações semelhantes podem ser escritas para a entalpia :

$$H = H_1(n, T, V) \quad \text{ou} \quad H = H_2(n, T, p) \quad \text{ou} \quad H = H_3(n, p, V) \quad \text{ou} \quad H = H_4(p, T, V) \quad [12.34]$$

Novamente como no caso da energia, vamos considerar sistemas fechados não reativos para os quais a quantidade de matéria é constante, assim as equações acima se reduzem a equações com apenas duas variáveis independentes. Iniciaremos nossa discussão por motivo de praticidade

considerando a entalpia como uma função da temperatura e da pressão: $H = H(T,p)$. Dessa forma sua diferencial total exata toma a forma :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad [12.35]$$

ou na forma mais compacta:

$$dH = H_p dT + H_T dp \quad [12.36]$$

com as identificações,

$$\begin{aligned} H_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ H_T &= \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \quad [12.37]$$

Na eq. 12.36, vemos que dH é a variação infinitesimal da entalpia, que pode ser dividida em duas contribuições ou parcelas. A primeira contribuição é a variação infinitesimal da entalpia quando a temperatura varia infinitesimalmente mantendo a pressão constante, que é representada pelo símbolo H_T ; a segunda contribuição é a variação infinitesimal da entalpia quando a pressão varia infinitesimalmente mantendo a temperatura constante, que é representada pelo símbolo H_p . Podemos ler a eq. 12.35 da seguinte forma:

Lendo um diferencial total eq.12.35: A variação infinitesimal da entalpia é igual à taxa de variação da entalpia por unidade de variação da temperatura a pressão constante vezes a variação da temperatura mais a taxa de variação da entalpia por unidade de variação da pressão a temperatura constante vezes a variação da pressão.

Poderíamos aqui apresentar uma figura semelhante à Figura 12.2 para representar a superfície da entalpia $H(T,p)$ e as contribuições de variação infinitesimais de entalpia a pressão constante H_p e a temperatura constante H_T . Para isso bastaríamos trocar nas Figuras 12.2 o eixo horizontal V por p e trocar o eixo vertical U por H , deixaremos esse exercício de imaginação para o estudante.

4.1 A entalpia de mudanças de estado isobáricas.

Para que uma mudança de estado isobárica possa ocorrer, é necessário que o sistema mantenha equilíbrio mecânico com as suas vizinhanças, isso implica na igualdade da pressão p do sistema com a pressão de oposição nas vizinhanças $p_{viz.}$ Nessas condições experimentais o volume e a temperatura do sistema variam, alterando simultaneamente a energia potencial e cinética do sistema. Se compararmos uma mesma variação de temperatura realizada em um processo isobárico com aquela realizada em um processo isovolumétrico, o primeiro, isobárico, envolve maior quantidade de calor para provocar a variação de ambas as formas de energia do sistema, a potencial e a cinética, enquanto o segundo, isovolumétrico, envolve menor quantidade de calor, pois somente faz variar a energia cinética do sistema. Isso demonstra, com argumentos físicos, a afirmação que já fizemos de que a capacidade térmica a pressão constante C_p é maior que a capacidade térmica a volume constante C_V (ver seção 2.3.2 da Aula 11), sendo a diferença entre as duas, no caso dos gases ideais, igual à constante universal dos gases ideais. Vamos desenvolver nessa seção as equações termodinâmicas que nos permitem entender, com base no primeiro princípio da termodinâmica, a razão dessa diferença entre C_p e C_V .

4.1.1 A definição da capacidade térmica isobárica C_p como uma derivada parcial da entalpia

Na eq. 8.9 da Aula 8, definimos a capacidade térmica molar a pressão constante através de uma derivada parcial envolvendo o calor a pressão constante, podemos reescrever aquela equação da seguinte forma.

$$c_{p,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \frac{dq_p}{dT} \quad [12.38]$$

Inserindo nessa equação a eq. 11.25 (Aula 11) que estabelece $dH = dq_p$, obtemos

$$c_{p,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [12.39]$$

Em termos da capacidade térmica a pressão constante C_p de todo o sistema podemos reescrever essa equação, multiplicando-a por n , da seguinte forma:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [12.40]$$

Portanto, a taxa de variação da entalpia por unidade de variação da temperatura em processos isobáricos, a derivada parcial que aparece na equação acima e no diferencial total da entalpia, eq. 12.35, é na verdade uma definição da capacidade térmica a pressão constante do sistema. Uma vez que a entalpia a pressão constante é uma função da temperatura, a derivada da entalpia em relação à temperatura, eq.12.40, que define a capacidade térmica a pressão constante, também é uma função da temperatura, $C_p(T)$.

Para as mudanças de estado isobárica, $dp = 0$, e a segunda parcela da eq.12.35 se anula. O sistema muda o valor de sua entalpia através da variação de sua temperatura e, portanto, também de seu volume. Assim para mudanças de estado isobáricas com qualquer sistema vale a equação:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p(T)dT \quad [12.41]$$

(processos isobáricos, qualquer sistema)

A capacidade térmica a pressão constante é sempre positiva e o aumento isobárico da temperatura leva ao aumento da energia termodinâmica do sistema, aumentando ao mesmo tempo a energia potencial e a energia cinética. Podemos obter a variação finita da entalpia em mudanças de estado isobáricas integrando a eq. 12.41 para obter:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T)dT \quad [12.42]$$

Para resolvermos a integral da equação acima precisamos conhecer como a capacidade térmica a pressão constante varia com a temperatura, *i.e.*, precisamos conhecer a função $C_p(T)$ uma vez que a derivada da entalpia em relação à temperatura é também uma função da temperatura. Se as temperaturas inicial e final da mudança de estado não forem muito diferentes entre si, podemos considerar a capacidade térmica a pressão constante como sendo invariante com a temperatura, *i.e.*, constante, e igual à capacidade térmica média a pressão constante, e assim tirá-la da integral acima

$$\Delta H = \Delta H_p = \bar{C}_p \int_{T_i}^{T_f} dT = \bar{C}_p \Delta T = n\bar{c}_{p,m} \Delta T = m\bar{c}_p \Delta T \quad [12.43]$$

Essa equação é equivalente à eq. 8.1 da Aula 8, uma vez que $\Delta H = q_p$. Em geral quando encontramos na bibliografia termodinâmica ou em manuais (*Handbooks*) um único valor numérico para a capacidade térmica a pressão constante de uma substância, esse valor se refere a uma capacidade térmica média para uma dada faixa de temperatura. Infelizmente na maioria das vezes essa faixa de temperatura não é informada nessas bibliografias.

A semelhança dos resultados dessa seção com os da seção 2.2.1 acima não é mera coincidência: ele tem por objetivo enfatizar a igualdade de raciocínios e procedimentos matemáticos quando se analisa o comportamento das propriedades de estado.

Exercício 12.5:

FAÇA o que se pede:

- (a) 2 mol de um gás ideal monoatômico inicialmente a 0°C e 1 atm sofre um aquecimento isobárico até dobrar sua temperatura. **CALCULE** a variação de entalpia ΔH_a dessa mudança de estado. O índice “a” em ΔU_a é apenas para caracterizar que a grandeza calculada se refere à mudança de estado considerada no item (a) desse exercício.
- (b) **CALCULE** a variação da energia ΔU_a para a mudança de estado do item (a). O índice “a” em ΔU_a é apenas para caracterizar que a grandeza calculada se refere à mudança de estado considerada no item (a) desse exercício. Compare ΔU_a com a variação de entalpia ΔH_a **INDICANDO** se ΔH_a é menor, igual ou maior que ΔU_a . **EXPLIQUE** sua indicação com base nos conceitos termodinâmicos estudados.
- (c) A capacidade térmica molar a pressão constante da amônia é dada aproximadamente pelo polinômio:

$$c_{p,m}(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 29,75 + 25,1 \times 10^{-3}T - \frac{1,55 \times 10^5}{T}.$$

2 mol de amônia inicialmente a 0°C e 1 atm sofre um aquecimento isobárico até dobrar sua temperatura. **CALCULE** a variação de entalpia dessa mudança de estado.

4.2 A diferença entre a capacidade térmica isobárica e isovolumétrica, $C_p - C_v$, para qualquer sistema.

Para compreender a diferença entre a capacidade térmica a pressão constante e a volume constante, do ponto de vista do primeiro princípio da termodinâmica, temos de deduzir uma equação entre essas duas propriedades termodinâmicas usando o primeiro princípio. Podemos fazer isso por mais de um raciocínio, vamos fazê-lo partindo da equação do primeiro princípio na sua forma diferencial eq.10.36 (Aula 10), dessa forma evidenciando a relação do resultado final co esse princípio:

$$dU = dq + dw \xrightarrow[\substack{\text{processo isobárico } dq=dq_p \\ p_{\text{viz}}=p, \quad dw=-p_{\text{viz}}dV=-pdV}]{\quad} dU = dq_p - pdV$$

Como $dq_p = dH$ obtemos:

$$dU = dH - pdV$$

A equação acima é exatamente a diferencial total da entalpia para processos isobáricos, ou seja, $dH = dU + pdV$, que é igual à eq. 11.24 (Aula 11) quando $dp = 0$. Poderíamos ter iniciado esta dedução já desse ponto, não o fizemos para enfatizar a participação do primeiro princípio. Dividindo os dois lados da equação acima por uma variação infinitesimal da temperatura a pressão constante, $(dT)_p$, obtemos:

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

A derivada do lado esquerdo da igualdade acima é dada na eq. 12.29 da seção 3, que, inserida na equação acima, resulta:

$$C_V + \alpha_V \pi_T V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

As duas derivadas parciais do lado direito dessa última equação já são as conhecidas. Respectivamente, elas são C_p , a capacidade térmica a pressão constante, e o produto coeficiente de dilatação térmica com o volume, $\alpha_V V$. Assim, temos:

$$C_V + \alpha_V \pi_T V = C_p - p\alpha_V V,$$

que, rearranjada, nos produz o resultado desejado para a diferença entre as capacidades térmicas a pressão e volume constantes:

$$C_p - C_V = (p + \pi_T)\alpha_V V. \quad [12.44]$$

Essa equação pode ser ligeiramente simplificada, se a eq. 12.19 é utilizada:

$$C_p - C_V = \alpha_V TV \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad [12.45]$$

Essas duas equações nos mostram que a diferença entre as capacidades térmicas a pressão e a volume constante tem duas contribuições:

- i-* A contribuição associada à parcela $p\alpha_V V$ é devida ao trabalho de expansão-compressão por unidade de variação da temperatura a pressão constante. Uma vez que o sistema ao ser aquecido à pressão constante produz trabalho ao se expandir.

- ii- A contribuição associada ao produto das duas derivadas parciais $\pi_T \alpha_V V$ é atribuída ao aumento da energia potencial do sistema para afastar as moléculas contra suas forças atrativas por unidade de aumento da temperatura. Para demonstrarmos a razão dessa atribuição reescrevemos o produto $\pi_T \alpha_V V$ como uma diferença entre outras duas derivadas parciais, utilizando a eq. 12.29

$$\pi_T \alpha_V V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

A derivada da energia interna relativa à temperatura em um processo isobárico, $(\partial U / \partial T)_p$, mede a variação da energia mecânica total, potencial e cinética, do sistema por cada grau de variação da temperatura em processos isobáricos, quando o volume varia, variando a distância intermolecular e a temperatura varia, e conseqüentemente a energia potencial e a energia cinética. Já a derivada da energia relativamente à temperatura a volume constante, $(\partial U / \partial T)_V$, mede apenas a variação da energia cinética por cada grau de variação da temperatura, pois a volume constante a distância entre as moléculas não varia. Logo a diferença entre essas duas derivadas mede apenas a variação da energia potencial do sistema por grau de variação da temperatura.

5 As mudanças de estado isentálpicas, o coeficiente de Joule-Thomson, μ , e o coeficiente de Joule-Thomson isotérmico μ_T .

Quando discutimos a energia como função da temperatura e da pressão na seção 2, identificamos as derivadas parciais do diferencial total da energia, eq. 12.4e eq. 12.15 com as propriedades termodinâmicas mensuráveis capacidade térmica a volume constante C_V . e pressão interna π_T . É interessante, portanto procurarmos também identificar as derivadas parciais da entalpia como função da temperatura e da pressão com alguma propriedade termodinâmica mensurável. Parte dessa identificação já foi feita através da eq. 12.40 que relaciona a derivada parcial da entalpia com respeito à temperatura e à pressão constante do sistema termodinâmico. Falta portanto identificar a derivada parcial da entalpia relativo à pressão com alguma grandeza mensurável. Faremos isso primeiramente definindo operacionalmente (experimentalmente) o chamado coeficiente de Joule-Thomson. Se mudarmos a pressão e a temperatura de um sistema termodinâmico de forma adequada, podemos fazê-lo de forma que sua entalpia não se altere. Para que isso ocorra basta que as duas parcelas da diferencial total da entalpia dada pela eq. 12.35 se cancelem mutuamente. O aumento de entalpia provocado por uma das parcelas é compensado por

igual redução de entalpia provocada pela outra parcela. Essas mudanças de estado são chamadas de **mudanças de estado isentálpicas**. O experimento de Joule-Thomson (Lord Kelvin), abaixo descrito, é um processo isentálpico.

5.1 O experimento de Joule-Thomson.

Quando da apresentação do experimento da expansão livre de joule na 2.1 da Aula 11, discutimos sobre as limitações de sensibilidade do experimento à pequenas variações de temperatura do banho de água, que não foram observadas por Joule, devido a inexistência, naquela época, de termômetros suficientemente sensíveis. Em 1852 Joule e William Thomson (Primeiro Lord Kelvin, Figura 12.4(a)) realizaram um novo experimento de expansão adiabática com maior sensibilidade para detectar comportamento não ideal dos gases.

No experimento de Joule e Thomson, eles forçaram um gás inicialmente em alta pressão p_i , Figura 12.4(b), passar através de um estrangulamento saindo do outro lado a uma pressão final p_f mais baixa, Figura 12.4(d), no interior de um sistema termicamente isolado. Eles observaram que o gás sempre saía mais frio no lado de baixa pressão, T_f, T_i . Também verificaram que quanto mais alta a diferença de pressão maior era o resfriamento e que abaixamento da temperatura ΔT era aproximadamente proporcional ao abaixamento da pressão Δp , ou a razão da variação da temperatura sobre a variação da pressão era constante:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} \propto k \quad \text{ou} \quad \Delta T \propto k \Delta p \quad [12.45]$$

Na verdade verifica-se que a proporcionalidade expressa pela eq. 12.45 é tanto melhor quanto menor a variação da pressão.

Podemos mostrar que o estado inicial (p_i, V_i, T_i) e o estado final (p_f, V_f, T_f) têm a mesma entalpia, logo a variação de entalpia dessa mudança de estado adiabática é nula, $\Delta H = 0$, e ela é isentálpica. Como a mudança de estado é adiabática, $q = 0$, o primeiro princípio da termodinâmica, eq. 10.36 da Aula 10, estabelece que a variação da energia é igual ao trabalho envolvido na mudança de estado $\Delta U = w$. Para calcular o trabalho envolvido nessa mudança de estado imaginamos um estado intermediário entre o estado inicial e final, representado na Figura 12.4(c), no qual todo o gás que passa de um lado para o outro do estrangulamento está contido em um ponto, logo tem volume nulo. A princípio, pode-se considerar que o estado intermediário é absurdo, uma vez que a propriedade de impenetrabilidade da matéria o proíbe. O que aparentemente é verdade! No entanto, cabe lembrar, a entalpia é uma propriedade de estado e que sua variação só depende do estado final

e inicial, logo não depende do caminho da mudança de estado, mesmo se esse caminho envolva um estado hipotético absurdo.

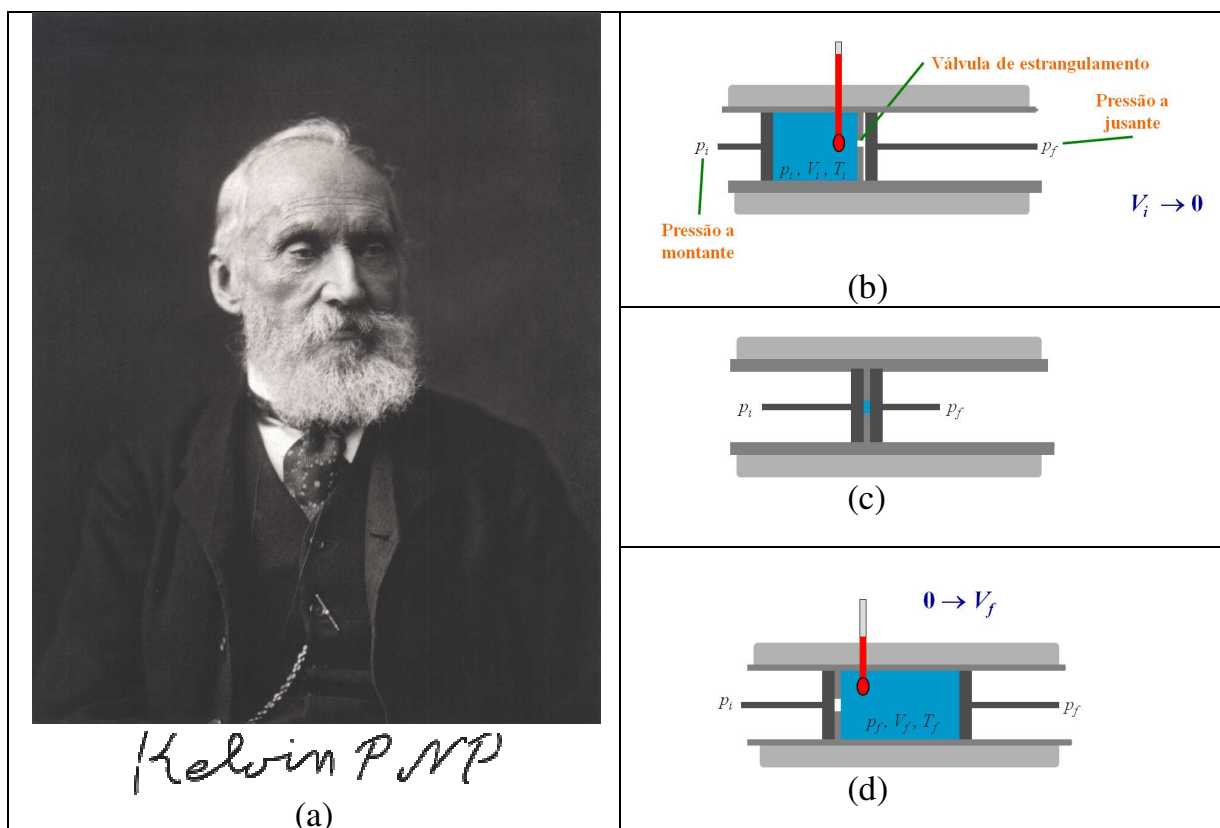


Figura 12.4: (a) Fotografia e assinatura de William Thomson, 1st Baron Kelvin of Largs, Nasceu em 26 Junho 1824, Belfast. Faleceu em 17 December 1907 Largs aos 83 anos. Acredita-se que as letras PNP na assinatura signifiquem “Professor of Natural Philosophy” Professor de filosofia natural. Imagens extraídas do sítio:

http://en.wikipedia.org/wiki/William_Thomson,_1st_Baron_Kelvin visitado em 30/01/2010.

(b) e (d) Representação esquemática dos estados inicial e final do experimento de Joule-Thomson de expansão adiabática através de um estrangulamento.

(c) Um estado intermediário hipotético do experimento de Joule-Thomson com fim didático para sua interpretação.

No experimento original, Joule e Thomson forçaram o gás através de um tecido de seda.

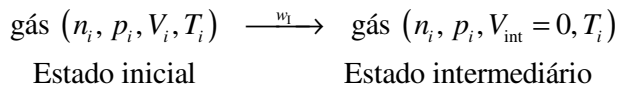
Considerando o estado intermediário hipotético de volume nulo podemos considerar que a mudança de estado entre o estado inicial e final se passa em duas etapas adiabáticas hipotéticas:

Etapa I: a primeira etapa o gás seria comprimido isobaricamente na pressão p_i de seu volume inicial V_i até o volume nulo destruindo o trabalho w_I .

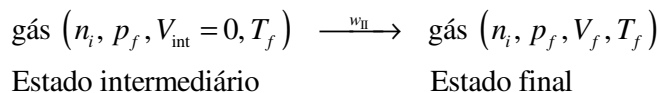
Etapa II: na segunda etapa o gás sofreria uma expansão isobárica na pressão final p_f até atingir seu estado final de volume final V_f e produzindo o trabalho w_{II} .

A mudança de estado e suas duas etapas são representadas pelo Esquema 12.1,

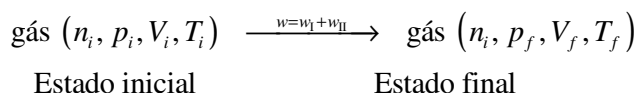
Etapa I: Compressão isobárica e adiabática de V_i a volume nulo Figura 12.4(b) e Figura 12.4(c):



Etapa II: do Caminho F, seta XI na Figura 10.2(b) da Aula 10, expansão isotérmica:



Mudança de estado total isentálpica :



Esquema 12.1: Mudança de estado adiabática isentálpica do experimento de Joule-Thomson. Notar que o estado intermediário hipotético assume simultaneamente os valores inicial e final da pressão e da temperatura.

Para calcular o trabalho da mudança de estado precisamos calcular o trabalho de cada etapa e somá-los: $w = w_I + w_{II}$. Como cada uma das duas etapas são isobáricas a pressão de oposição nas vizinhanças necessária ao cálculo do trabalho é igual a pressão do sistema (equilíbrio mecânico), $p_{\text{viz}} = p$. Assim usando a eq. 7.16 (Aula 7) o trabalho de cada uma dessas etapas são, respectivamente :

$$w_I = -p_i \Delta V = -p_i (0 - V_i) = p_i V_i$$

$$w_{II} = -p_f \Delta V = -p_f (V_f - 0) = -p_f V_f$$

Como era de se esperar, o trabalho da primeira etapa, uma compressão, é positivo, pois é destruído, enquanto o trabalho da segunda etapa, uma expansão, é negativo pois é produzido. O trabalho total da mudança de estado será:

$$w = w_I + w_{II} = p_i V_i - p_f V_f$$

Inserindo esse resultado na equação do primeiro princípio eq. 10.35 obtemos:

$$\Delta U = q + w = 0 + w = w \quad \therefore$$

$$U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f \Rightarrow \quad [12.46]$$

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \Rightarrow$$

$$H_f = H_i$$

Assim fica demonstrado que a entalpia do estado final é igual à entalpia do estado inicial e a transformação é isentálpica. Embora não haja transferência de calor entre o sistema e as vizinhanças, a temperatura cai com a queda da pressão. Definimos como **coeficiente de Joule-Thomson** o limite da razão entre a variação da temperatura e a variação da pressão, quando a variação da pressão tende a zero em um processo isoentálpico, ora essa é a definição de uma derivada parcial:

$$\mu \equiv \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad [12.47]$$

O coeficiente de Joule-Thomson é, portanto, medido experimentalmente em uma série de experimentos de Joule-Thomson repetido várias vezes, de tal maneira que a cada repetição do experimento a variação entre a pressão inicial e a final seja menor que na repetição anterior, ou seja a pressão inicial se aproxima da pressão final em cada repetição. Fazendo-se o gráfico da razão $\Delta T/\Delta p$ versus Δp verifica-se que embora tanto a variação da pressão quanto a variação da temperatura tendam ambos a zero, a razão tende a um limite constante, dependente do valor da pressão final p_f , que é o valor da constante de Joule-Thomson na temperatura e pressão final. Esse procedimento é justamente o mesmo mostrado para a determinação da capacidade térmica a pressão constante.

O coeficiente de Joule-Thomson está relacionado à derivada parcial da entalpia relativamente à pressão em processos isotérmicos, que é a segunda derivada do diferencial total da entalpia eq. 12.35. Para obtermos essa relação usamos a regra da cadeia de Euler, ver quadro complementar 12.3. Aplicando essa regra no caso da entalpia como função da temperatura e da pressão obtemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T}$$

ou,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\mu C_p \quad [12.48]$$

Para obter a última igualdade na equação acima usamos a definição da capacidade térmica a pressão constante, e a definição do coeficiente de Joule-Thomson, eq. 12.47.

Nesse ponto estamos em condição de escrever uma equação para o diferencial total da entalpia em termos apenas de grandezas físicas mensuráveis, assim como fizemos para a diferencial da energia interna através da eq.12.15. Para isso inserimos na diferencial total da entalpia, eq. 12.35, as expressões da eq. 12.40 e da eq. 12.48 para as derivadas parciais da entalpia relativamente à temperatura e à pressão, respectivamente, obtendo:

$$dH = C_p dT - \mu C_p dp \quad [12.49]$$

Do ponto de vista metrológico, entretanto, uma melhor exatidão e precisão é obtida medindo-se o **coeficiente de Joule-Thomson isotérmico** μ_T , definido através da equação:

$$\mu_T \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu C_p \quad [12.50]$$

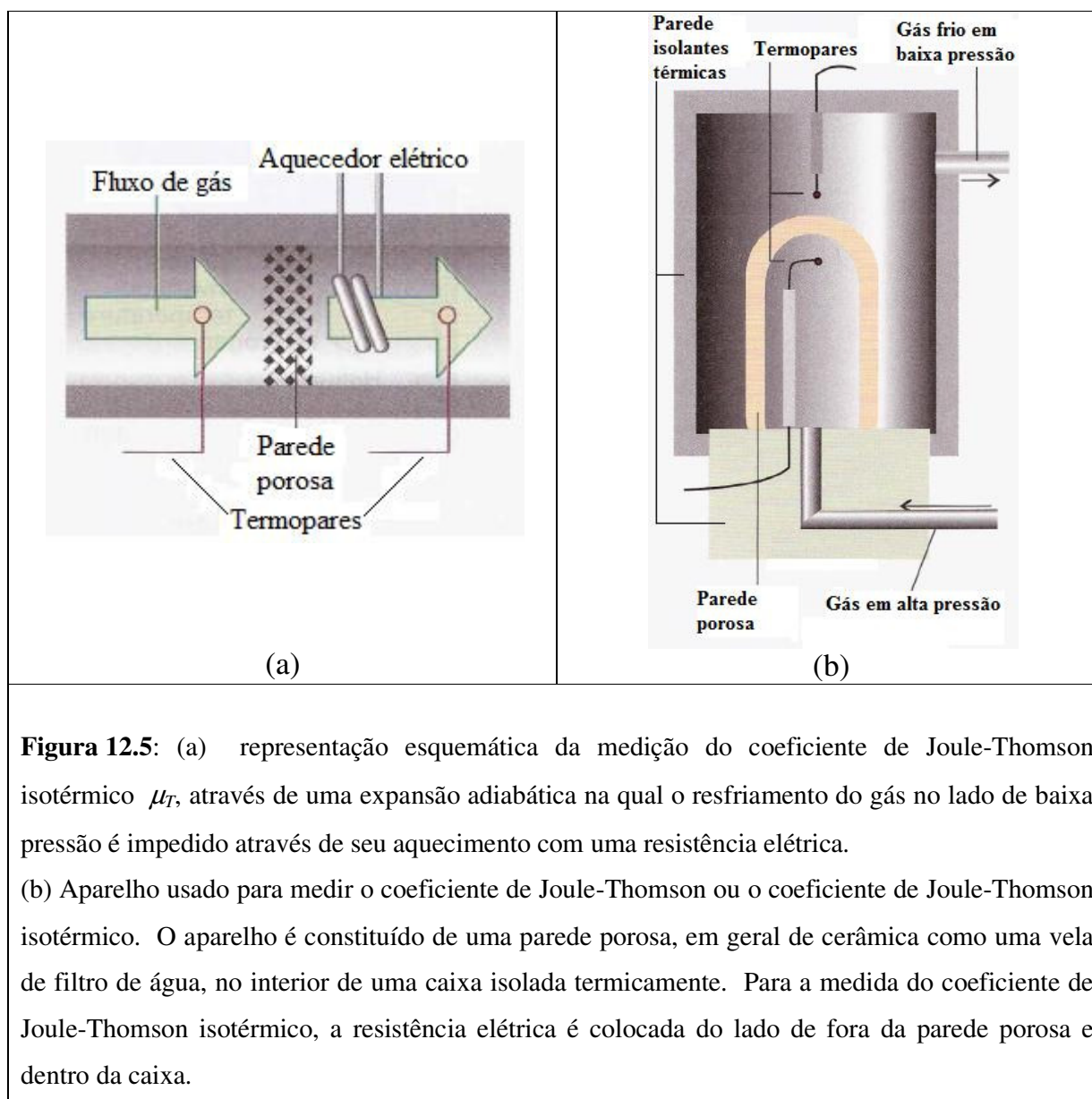
Dessa forma a eq. 12.49 pode ser reescrita, também apenas em termos de grandezas físicas mensuráveis como:

$$dH = C_p dT - \mu_T dp \quad [12.51]$$

e a diferencial total da entalpia assume uma forma mais simétrica à da diferencial total da energia interna, eq. 12.15.

A medição do coeficiente de Joule-Thomson isotérmico é feita em um equipamento representado esquematicamente na Figura 12.5(a). Um gás passa de um lado de alta pressão para o outro de baixa pressão, mas não lhe é permitido abaixar a temperatura, pois ele é aquecido através

de uma resistência elétrica. O trabalho elétrico efetuado pela corrente elétrica para manter constante e igual à temperatura do lado de alta pressão a temperatura de um mol de gás que passa pelo sistema é o valor do coeficiente de Joule-Thomson isotérmico. A utilização de medidas puramente elétricas para essa medição a torna mais precisa. A Figura 12.5(b) mostra o aparelho que permite a medição do coeficiente de Joule-Thomson e do coeficiente de Joule-Thomson isotérmico.



A unidade no sistema internacional (SI) do coeficiente de Joule-Thomson é K Pa^{-1} enquanto a do coeficiente de Joule-thomson isotérmico é J K^{-1} . Para o gás ideal o coeficiente de Joule-

Thomson é nulo. Assim, de acordo com a eq.12.50, também o é o seu coeficiente de Joule-Thomson isotérmico:

$$\mu = \mu_T = 0 \quad \text{para o gás ideal} \quad [12.52]$$

O coeficiente de Joule-Thomson de um dado gás real varia com a temperatura e com a pressão, logo é uma função dessas duas propriedades termodinâmicas: $\mu(T, p)$. Esse coeficiente é positivo, $\mu > 0$, quando as interações intermoleculares são predominantemente atrativas e nesse caso um abaixamento da pressão, $\Delta p < 0$, leva a um resfriamento do gás $\Delta T < 0$. Se as interações repulsivas são predominantes então o coeficiente de Joule-Thomson é negativo, $\mu < 0$, e nesse caso um abaixamento da pressão leva a um aquecimento do gás, $\Delta T > 0$. Uma vez que a capacidade térmica a pressão constante é sempre positiva, então de acordo com a eq. 12.50, o coeficiente de Joule-Thomson tem o sinal oposto daquele do coeficiente de Joule-Thomson isotérmico. Este coeficiente representa, geometricamente a inclinação da curva da entalpia na direção do eixo da pressão. Dessa forma um coeficiente de Joule-Thomson positivo implica em uma diminuição da entalpia com o aumento da pressão. O contrário ocorrerá quando o coeficiente de Joule-Thomson é negativo, Figura 12.6(a).

Na Tabela 12.1 são mostrados alguns valores do coeficiente de Joule-thomson e a temperatura de inversão superior para alguns gases.

Tabela 12.1 Valores da temperatura de ebulição normal da temperatura de inversão de Joule-thomson e do coeficiente de Joule-Thomson a 298 K e 1 atm. Valores extraídos da referência [ATKINS 2008].

Gás	T_{eb} / K	T_{inv} / K	$\mu / K \text{ atm}^{-1}$	gás	T_{eb} / K	T_{inv} / K	$\mu / K \text{ atm}^{-1}$
Ar		603	0,189*	H2	20,3	202	-0,03
CO2		1500	1,11**	N2	77,4	621	0,27
He	4,22	40	-0,062	O2	90,2	764	0,31

* valor a 50°C. ** valor a 500°C

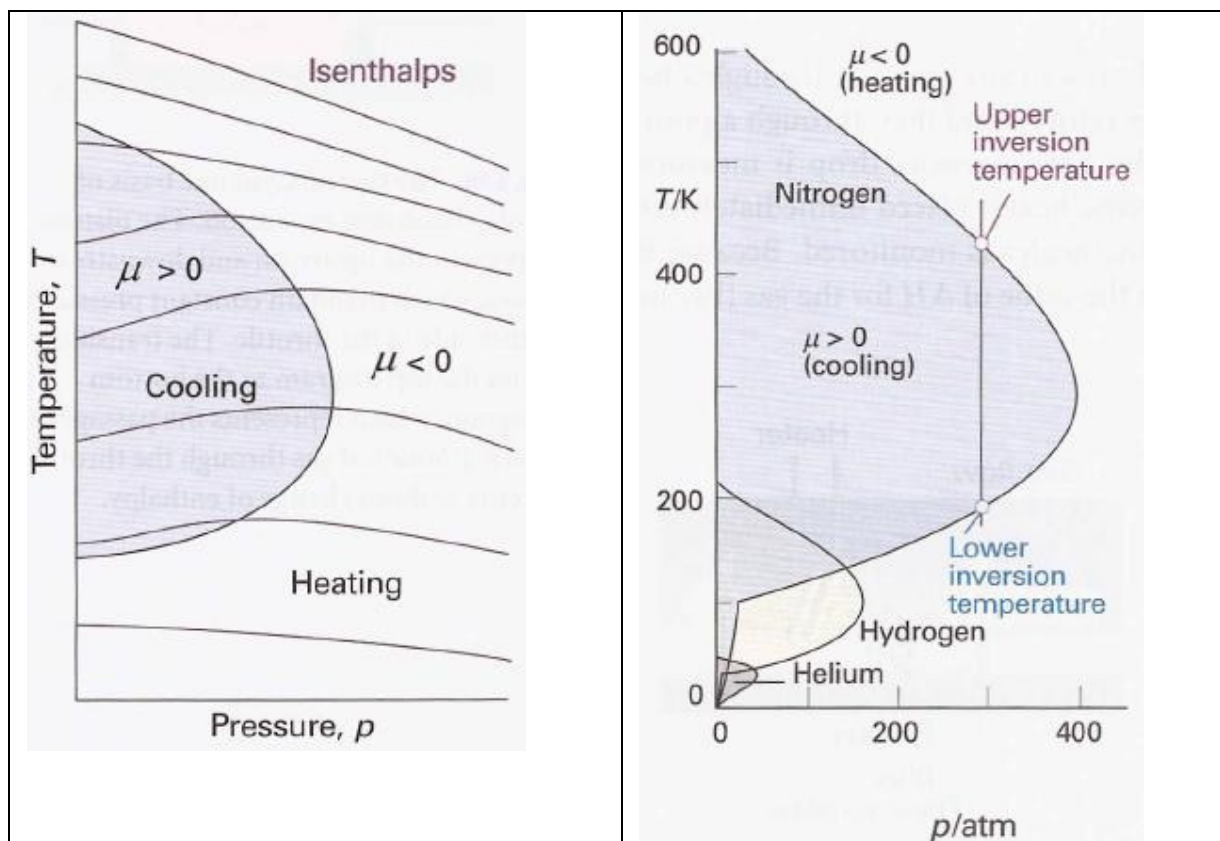


Figura 12.6: Regiões de temperatura e pressão para as quais o coeficiente de Joule-Thomson é positivo ou negativo.

(a) Isentálpicas de um gás hipotético. Figura adaptada da referência [ATKINS 2006].

(b) Temperaturas de inversão superior e inferior para o hélio, o hidrogênio e o nitrogênio.

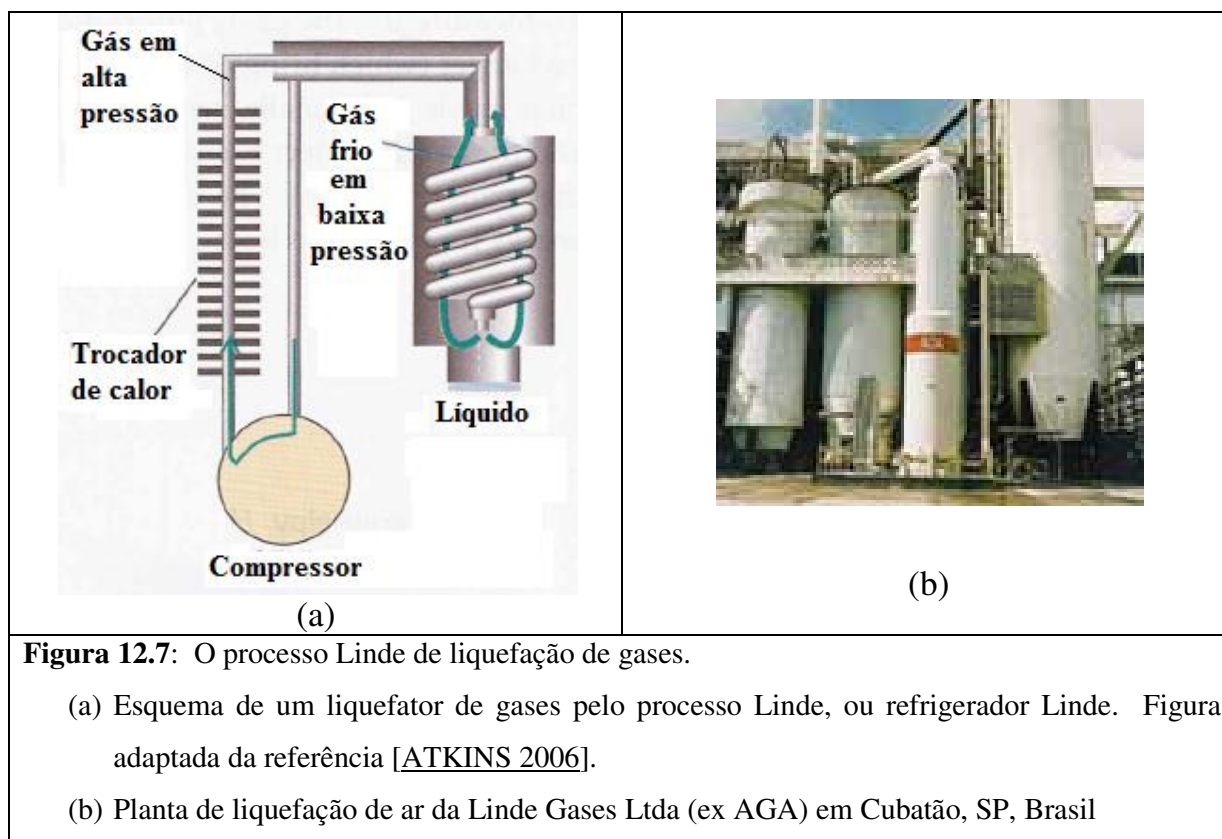
Figura adaptada da referência [ATKINS 2006].

5.2 O processo Linde de liquefação de gases.

O efeito Joule-Thomson de resfriamento em expansões isoentálpicas é usado no chamado **refrigerador Linde** para a produção de gases liquefeitos a partir dos gases à temperatura ambiente. O **processo Linde** de liquefação do ar para a obtenção de nitrogênio, oxigênio, hélio e argônio líquidos faz uso do refrigerador Linde e de destilação fracionada da mistura líquida do ar.

Um esquema do refrigerador Linde é mostrado na [Figura 12.7\(a\)](#). Inicialmente a mistura gasosa do ar na temperatura ambiente é injetada no compressor onde é comprimida a altas pressões. Durante a compressão a temperatura da mistura gasosa aumenta. Então ela passa em um trocador de calor liberando calor para o ambiente e retornando à temperatura ambiente. A mistura gasosa sob alta pressão entra no interior de um cilindro isolado termicamente, no interior do qual o gás passa

por uma válvula de estrangulamento sofrendo uma expansão de Joule-Thomson se resfriando. O gás resfriado é recirculado em contra corrente com o gás que chega à válvula de estrangulamento, de modo a pré-resfriar o gás antes da expansão. Esse processo repetido várias vezes leva a mistura gasosa à temperaturas suficientemente baixa para liquefazer o gás da mistura de maior ponto de ebulição, levando à sua separação da mistura. A mistura gasosa restante continua o processo de compressão seguida de expansão de Joule-Thomson até a liquefação de um segundo componente. Esse processo é continuado até sobrar o hélio gasoso praticamente puro. O hélio é o gás de mais baixo ponto de ebulição do ar. Esse procedimento é usado pelas empresas, Linde, White-Martins e outras para a produção de gases, com diferentes graus de purezas, para a indústria, para laboratórios e para a rede hospitalar.



Bibliografia

[ATKINS 2008] Peter W. ATKINS, Julio de PAULA, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8^aed., Rio de Janeiro.

[CASTELLAN 1996] CASTELLAN, G., “Fundamentos de Físico-Química”, 1^a ed., Livros Técnicos e Científicos, 1986, 5^a reimpressão 1995.

[PILLA 2006] PILLA, Luiz, (2006). “Físico-Química I, Termodinâmica química e equilíbrio químico”, Segunda edição revisada e atualizada por José Schifino, série graduação, UFRGS Editora, Porto Alegre.