

3. Propriedades termodinâmicas.

Assuntos

1. Cálculo de variações de propriedades termodinâmicas
2. Relações de Maxwell
3. Exercícios

Na maioria dos processos, os fluidos envolvidos não se comportam como gases ideais. Mesmo nesse caso, é possível proceder a análises baseadas nas leis da Termodinâmica. As relações restritivas não mudam, mas as propriedades e suas transformações se alteram. Nesta aula mostra-se de que maneira se podem calcular propriedades para sistemas que contenham gases não-ideais. Para alguns gases mais comuns, os resultados já são tabulados na forma de gráficos ou tabelas.

3.1. Cálculo de variações de propriedades termodinâmicas¹

Nas seções anteriores estudaram-se transformações em que ocorriam trocas de calor e trabalho entre um sistema e o ambiente. O foco do estudo agora será o sistema em si, de maneira que se abandonarão nas equações, por serem desnecessários, os índices relativos ao sistema.

Para um sistema fechado, isto é, cuja quantidade de matéria seja constante, vale a relação:

$$dU = TdS - PdV \quad (3-1)$$

Por ser constante a dimensão do sistema, a equação acima expressa também uma relação entre suas propriedades intensivas:

$$dU = TdS - PdV \quad (3-2)$$

Essa equação pode ser manipulada de modo a isolar S ou V , mas restará sempre o fato de que a variação de uma dessas propriedades depende da variação de duas outras. De maneira geral, pode-se dizer que *o estado de um sistema homogêneo é completamente determinado pelo conhecimento de duas propriedades intensivas*

¹ Ver também Sandler, cap. 4, seções 4.1 a 4.4, e Tester e Modell, cap. 5, seções 5.1 a 5.3.

independentes. Logicamente, essa afirmação é válida somente para compostos puros: para misturas seria necessário conhecer também a composição.

O primeiro problema que surge, entretanto, é que algumas propriedades não são diretamente mensuráveis, como é o caso de entalpia, energia interna e entropia: na verdade, elas sequer são definidas a menos de constantes aditivas. Isso, entretanto, não é tão importante quanto possa parecer, pois o interesse maior em Termodinâmica recai no cálculo da diferença entre dois estados. Assim, o primeiro problema com que trabalharemos será: *como relacionar as variações dessas propriedades ao estado de pressão e temperatura das substâncias envolvidas?*

O princípio básico que norteia a manipulação das equações exatas é a busca por transformar variações de quantidades desconhecidas em variações de quantidades conhecidas, mensuráveis – e inequivocamente definidas.

Em geral, são conhecidas as seguintes informações:

O comportamento volumétrico. Essa informação pode ser fornecida tanto na forma $V = V(P, T)$, quando se referir a somente um estado de agregação, em geral denso (como líquido ou sólido), ou na forma $P = P(V, T)$, específicas para gases ou capazes de descrever simultaneamente mais de um estado de agregação (como equações cúbicas que descrevem os estados líquido e gasoso).

A capacidade calorífica. Para sólidos e líquidos, essa informação normalmente está disponível como função da temperatura em situações em que a influência da pressão é pequena (como pressões próximas à atmosférica). Para gases, essa informação normalmente se refere à situação de baixas pressões, em que o comportamento pode ser aproximado pelo de um gás ideal – no qual também a influência da pressão é desprezada.

Para o cálculo dessas variações, são usadas de maneira freqüente as regras do cálculo de muitas variáveis; algumas delas serão lembradas na seção seguinte.

3.1.1. Manipulação de derivadas

Sendo F uma função de duas variáveis X e Y , vale a relação:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_X dY \quad (3-3)$$

Como um exemplo da aplicação desse princípio, o diferencial da energia interna fornece:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (3-4)$$

Uma regra importante é a regra das derivadas cruzadas, que diz que a derivada parcial de uma função com respeito a duas variáveis deve ser a mesma, não importa a ordem de diferenciação:

$$\left(\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X\right)_Y = \left(\frac{\partial}{\partial Y}\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y\right)_X \quad (3-5)$$

Dessa maneira, usando os diferenciais da energia interna:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (3-6)$$

Outras propriedades muito usadas na manipulação de derivadas parciais em Termodinâmica são a regra do inverso:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z\right)^{-1} \quad (3-7)$$

a regra da cadeia:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \quad (3-8)$$

e a chamada “regra do produto triplo:”

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad (3-9)$$

Obviamente, existem restrições a serem consideradas na aplicação das regras acima: por exemplo, na regra do inverso, é preciso considerar que a relação entre X e Y mantida Z constante é uma bijeção. Na maioria dos casos estudados essas condições são atendidas, mas é preciso considerar sempre a possibilidade de que não sejam.

3.1.2. Cálculo de derivadas

O objetivo principal da manipulação de derivadas, como dito anteriormente, será escrever todas as variações de propriedades como U , S e H em função de propriedades como P , V e T . Como se trabalha com funções de estado, o resultado será o mesmo independentemente do caminho por meio do qual as variações sejam calculadas – ou seja, independentemente do caminho de integração.

O cálculo deve se iniciar por meio da busca de formas diferenciais. Distinguem-

se as formas próprias para cálculos com equações explícitas na pressão e explícitas no volume.

Derivadas com respeito à temperatura, mantido constante o volume. Conhece-se inicialmente a derivada da energia interna:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (3-10)$$

Como $dU = TdS - PdV$, vem diretamente que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (3-11)$$

O valor do diferencial de H pode ser obtido de sua própria definição; como $H = U + PV$, segue-se diretamente que:

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP \\ &= TdS + VdP \end{aligned} \quad (3-12)$$

do qual se segue:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3-13)$$

Derivadas com respeito à temperatura, mantida constante a pressão. Neste caso, pode-se partir da derivada da entalpia:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (3-14)$$

da qual se obtém, para a entropia:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (3-15)$$

A derivada da energia interna é obtida a partir da forma diferencial:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3-16)$$

De maneira geral, observa-se que a modificação nas condições em que ocorre uma mudança (pressão ou volume constante) altera o valor da variação das propriedades estudadas.

A obtenção das derivadas com respeito ao volume e à pressão não pode ser feita de maneira tão direta, e exige algum tratamento matemático. Isso porque, em todas as formas diferenciais apresentadas anteriormente, a entropia aparece como parâmetro, ou seja, derivadas de U e H envolverão derivadas de S .

Derivadas com respeito ao volume, mantida constante a temperatura. Inicialmente, escrevemos o diferencial da energia interna em função de temperatura e volume, em vez de entropia e volume:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3-17)$$

Podemos igualar essa expressão àquela anteriormente obtida para dU :

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3-18)$$

Com essa expressão é possível escrever o diferencial da entropia em função de volume e temperatura:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right) dV \quad (3-19)$$

Dessa expressão, vem diretamente que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (3-20)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right) \quad (3-21)$$

Aplicando a regra das derivadas cruzadas, e substituindo as equações acima:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V \\ \Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T &= -\frac{1}{T^2} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right) + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V \right) \\ \Rightarrow -\frac{1}{T^2} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= 0 \end{aligned}$$

da qual segue:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (3-22)$$

e, pela expressão (3-21):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3-23)$$

A derivada da entalpia é obtida facilmente a partir de sua definição em função de U , cujas derivadas já foram calculadas:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \quad (3-24)$$

Dessa maneira:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (3-25)$$

Derivadas com respeito à pressão, mantida constante a temperatura. Essas expressões podem ser calculadas a partir das expressões das derivadas com respeito ao volume. Por exemplo, para a energia interna tem-se:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (3-26)$$

Pela regra do produto triplo:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3-27)$$

de maneira que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (3-28)$$

Para a entalpia, pode-se usar diretamente sua forma diferencial, da qual se obtém:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (3-29)$$

A derivada da entropia com respeito à pressão pode ser obtida a partir de sua relação com a entalpia:

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \frac{V}{T} \quad (3-30)$$

da qual se obtém:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3-31)$$

3.1.3. Cálculo de variações

Com todo esse desenvolvimento, somos capazes de relacionar variações nessas propriedades às mudanças sofridas pela substância. De um lado, variações na energia interna e na entalpia são importantes em cálculos sobre a quantidade de calor ou trabalho que deve ser trocada para que determinada transformação tenha lugar; de outro, as variações na entropia são importantes para avaliar se determinado processo é ou não

factível.

O cálculo de variações, entretanto, não se esgota com a obtenção da derivada. Muitas vezes, entre dois estados é necessário determinar um caminho de integração que leve em conta as propriedades cujo valor é conhecido e a possibilidade matemática de cálculo: o fato de que o resultado não depende do caminho de integração não quer dizer que se deva esquecer completamente esse aspecto.

Examinemos algumas situações particulares.

Sólidos e líquidos a baixas pressões (os líquidos, desde que em condições distantes das críticas). Nesse caso, pode-se considerar que a influência da pressão é desprezível sobre suas propriedades. Ao calcular a variação de entalpia, entropia ou energia interna que ocorre entre dois estados de pressão e temperatura, pode-se desprezar a influência da pressão.

Gases a baixas pressões. Nesse caso, se o comportamento volumétrico for o comportamento de gás ideal, energia interna, entalpia e entropia são funções somente da temperatura. Normalmente, os dados de capacidade calorífica são medidos justamente na condição de gás ideal, em virtude da independência da pressão.

Gases e líquidos a altas pressões. Não se pode nessa circunstância desprezar o efeito da pressão nos cálculos. Como visto anteriormente, são (ou devem ser) disponíveis as seguintes informações: uma equação volumétrica de estado e os dados de capacidade calorífica a pressão constante no estado de gás ideal. Dessa maneira, o problema resume-se a relacionar a grandeza em questão a essas propriedades.

Nesse último caso, há duas abordagens possíveis para o cálculo da variação de propriedades, dependendo se a equação volumétrica de estado conhecida é explícita na pressão ou no volume. Consideremos ambas as possibilidades.

Equação volumétrica explícita no volume. Caso seja conhecida uma equação volumétrica explícita no volume – ou seja, em que $V=V(P,T)$ – será mais fácil trabalhar diretamente com variações na entalpia, pois as formas obtidas nesse caso são mais simples.

Um caminho possível de integração para uma transformação de um estado (P_1, T_1) a um estado (P_2, T_2) é dado por:

Etapa 1: $(P_1, T_1) \rightarrow (P=0, T_1)$

Calcula-se a variação de entalpia devida à diminuição de pressão até a pressão nula, situação em que o gás se comporta como um gás ideal, por meio da integração da

equação (3-29):

$$H(P=0, T_1) - H(P_1, T_1) = \int_{P_1}^0 \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (3-32)$$

Etapa 2: $(P=0, T_1) \rightarrow (P=0, T_2)$

Calcula-se variação de entalpia devida à mudança de temperatura na condição de gás ideal, situação em que essa mudança é independente da pressão. Nesse caso, simplesmente:

$$H(P=0, T_2) - H(P=0, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3-33)$$

Etapa 3: $(P=0, T_2) \rightarrow (P_2, T_2)$

Calcula-se a variação de entalpia devida à compressão até a pressão final já na temperatura final.

$$H(P_2, T_2) - H(P=0, T_2) = \int_0^{P_2} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (3-34)$$

Deve-se observar que as integrais na pressão *não* podem ser agrupadas em uma única expressão, pois ambas são calculadas em temperaturas diferentes.

A variação de entropia pode ser calculada por um caminho semelhante, embora em seu cálculo devam ser levadas em conta indeterminações no cálculo das integrais entre estados definidos e o limite em que $P \rightarrow 0$. Se for necessário, o cálculo da variação de energia interna pode ser feito diretamente a partir da definição de entalpia:

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) \quad (3-35)$$

Equação volumétrica explícita na pressão. Nesse caso, em uma determinada condição de temperatura e pressão, pode-se calcular o volume da substância resolvendo-se a equação resultante.

É mais fácil, nesse caso, usar as expressões da energia interna. As etapas de cálculo são as seguintes para uma transformação de um estado (P_1, T_1) a um estado (P_2, T_2) é dado por:

Etapa 1: $(V_1, T_1) \rightarrow (V = \infty, T_1)$

O valor de V_1 é calculado na condição (P_1, T_1) . Calcula-se a variação de energia interna devida ao aumento de volume; usando a equação (3-22):

$$U(V = \infty, T_1) - U(V_1, T_1) = \int_{V_1}^{\infty} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad (3-36)$$

Etapa 2: $(V = \infty, T_1) \rightarrow (V = \infty, T_2)$

Novamente, calcula-se a variação de energia interna devida à mudança de temperatura na condição de gás ideal:

$$U(V = \infty, T_2) - U(V = \infty, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (3-37)$$

Etapa 3: $(V = \infty, T_2) \rightarrow (V_2, T_2)$

O valor de V_2 é calculado na condição (P_2, T_2) . Calcula-se a variação de energia interna devida à compressão até o estado final, na temperatura T_2 .

$$U(V_2, T_2) - U(V = \infty, T_2) = \int_{\infty}^{V_2} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad (3-38)$$

Para o cálculo da variação de entropia com essas informações, o caminho é o mesmo. O cálculo da variação de entalpia, nesse caso, faz-se a partir do cálculo da energia interna, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$.

De maneira geral, usando os procedimentos apresentados, e em conjunto com os balanços de energia interna e de entropia apresentados nas aulas passadas, podem ser calculadas as mudanças a que está sujeita uma substância cujo comportamento seja conhecido.

3.1.4. Manipulação de propriedades

À parte o cálculo direto da variação de propriedades com respeito ao estado do sistema, algumas derivadas parciais podem facilitar bastante alguns cálculos, ou fornecer informações importantes sobre as transformações a que pode estar sujeita uma substância. Algumas dessas derivadas são bastante conhecidas e podem ser manipuladas usando técnicas análogas às estudadas anteriormente.

A compressibilidade isotérmica, usualmente abreviada por κ_T , é dada por:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3-39)$$

O coeficiente de expansão térmica, abreviado por α_P , é dado por:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3-40)$$

É fácil notar que ambos são medidas diretas de comportamento volumétrico, e se relacionam à mudança de volume em variações isotérmicas, no primeiro caso, e isobáricas, no segundo.

Outras propriedades podem ser relacionadas ao comportamento volumétrico e a dados de capacidade calorífica de maneira não tão óbvia. Por exemplo, o coeficiente de Joule-Thompson, que tem importância na expansão isoentálpica de um gás, é dado por:

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (3-41)$$

O cálculo do coeficiente de Joule-Thompson já requer uma manipulação mais complexa das derivadas parciais envolvidas. Outra propriedade de interesse é o coeficiente de expansão isoentrópica:

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \quad (3-42)$$

Uma relação pouco óbvia à primeira vista existe no cálculo da velocidade do som em um fluido:

$$v_s = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S} \quad (3-43)$$

em que ρ é o valor da massa específica.

Todas essas propriedades podem ser colocadas em função de equações volumétricas de estado, por meio de transformações convenientes.

3.2. Relações de Maxwell

Um subconjunto das equações anteriormente obtidas tem importância fundamental no estudo de variações de propriedades termodinâmicas. Esse subconjunto é formado pela equação (3-22):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3-44)$$

pela equação (3-31):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3-45)$$

e pela aplicação da regra das derivadas cruzadas às expressões diferenciais de U e H , respectivamente:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (3-46)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (3-47)$$

Esse subconjunto constitui as chamadas *equações de Maxwell*, tendo sido obtidas primeiramente por meio de considerações geométricas, não algébricas. Essas equações são de grande utilidade na manipulação de propriedades para o cálculo de variações, como aquelas estudadas na seção 3.1.

3.3. Exercícios

1. Para um gás que obedeça a equação do virial truncada no segundo termo:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2}$$

obtenha as seguintes derivadas:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

2. Faça o mesmo para um gás que obedeça à equação de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)}$$

em que a e b são constantes dependentes da substância em questão mas independentes da temperatura.

3. Para a água líquida a pressão atmosférica, o volume (em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) é dado por:

$$V_m = 3,36235 - 2,33431 \cdot 10^{-2}T + 7,61871 \cdot 10^{-5}T^2 - 8,19636 \cdot 10^{-8}T^3$$

em que T é a temperatura absoluta. Considerando que esse volume seja independente da pressão, calcule a variação de energia interna, entalpia e entropia que ocorre a $25,0^\circ\text{C}$ quando a pressão varia de 1,0 atm a 30,0 atm.

4. Mostre que um gás que obedeça à equação de Redlich-Kwong comporta-se como um gás ideal no limite em que $V \rightarrow \infty$.

5. Mostre que a relação entre C_P e C_V é dada por meio de:

$$C_p = C_v - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

e calcule essa relação para um gás ideal. Mostre que $C_p \geq C_v$ para qualquer fluido. Em que condições valerá a igualdade?

6. Mostre que, para um gás ideal,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

Dessa maneira, nota-se que a independência de U e H com a pressão (ou o volume) é uma conseqüência natural do comportamento volumétrico do gás ideal, e não uma condição a mais a ser satisfeita por ele.

7. A entropia de um gás relaciona-se a seu volume e temperatura por meio da expressão:

$$S(T, V) - S^0(T^0, V^0) = C_v \ln \frac{T}{T^0} + R \ln \frac{V}{V^0}$$

em que o sobrescrito 0 refere-se a um estado padrão arbitrário, e C_v é função somente da temperatura. Mostre que esse gás obedece à equação volumétrica do gás ideal. Note que esse exercício é distinto do exercício 1 do capítulo 2.

8. Mostre que o coeficiente de Joule-Thompson pode ser escrito:

$$\alpha_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_p}$$

Escreva a expressão anterior de forma a que se possa calcular o coeficiente de Joule-Thompson com o auxílio da equação de van der Waals, e calcule-o.

9. Obtenha uma expressão para o coeficiente de expansão isoentrópica em função de propriedades PVT e C_p .

10. Obtenha uma expressão para a velocidade do som em função de propriedades PVT ,

C_P e C_V . Estime a velocidade do som para o ar a 25°C e 1,0 atm. Este resultado é dependente da pressão?

Considere que o ar comporta-se como gás ideal, e constitui-se em uma mistura de 80% de N_2 e 20% de O_2 cujo C_P é de 29,22 J.mol⁻¹.K⁻¹ nessa temperatura.

11. Para um gás que siga a equação de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

determine o valor das seguintes derivadas:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T$$

12. Um determinado gás segue a equação do virial truncada no segundo termo (conforme exercício 1) com coeficiente $B = -0,72$ L.mol⁻¹. O valor de C_P para esse gás no estado de gás ideal é de 35 J.mol⁻¹.K⁻¹, independentemente da temperatura. Uma determinada corrente desse gás está a 350°C e 10,0 atm, passa por uma turbina onde sofre uma expansão isoentrópica e chega à pressão atmosférica. Qual a temperatura final do processo?

13. Qual seria a temperatura de descarga do exercício anterior caso o gás sofresse uma expansão isoentálpica em uma válvula?

14. Um cilindro de 0,1 m³ desse gás a 25°C e 5,0 atm é colocado em uma câmara completamente evacuada de 3,0 m³. A válvula é aberta e o sistema é deixado até que o equilíbrio seja atingido. Desprezando qualquer troca de calor com o cilindro e com a parede da câmara, qual o estado final do gás? Qual a variação de entropia do sistema?

15. [Provinha – 2004] Um determinado gás obedece à equação do virial:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2}$$

com $B = -0,0369$ L.mol⁻¹. Calcule:

- a) o valor do volume por quantidade de matéria desse gás a 300,0K e 60,0 atm, e
 b) o valor do coeficiente de Joule-Thompson nessa mesma condição. Considere que nessas condições de temperatura e pressão, $C_p = 29,9304 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

16. [Provinha – 2004] Informações sobre a capacidade calorífica de um gás podem ser obtidas indiretamente de informações sobre a velocidade do som nesse gás, em um procedimento que já era conhecido desde o século XIX. Calcule o valor de c_p para o ar a 25°C e 1,0 atm, sabendo que a velocidade do som é de $347 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ nessa condição. Considere que o ar comporta-se como gás ideal, e constitui-se em uma mistura de 80% de N_2 (massa molar de $28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e 20% de O_2 (massa molar de $32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Mostre que esse resultado não é dependente da pressão do sistema, desde que mantida a hipótese de que o ar comporte-se como um gás ideal.

17. [Prova – 2004] Considere que um determinado fluido obedece à equação do virial truncada no segundo termo:

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right)$$

com o segundo coeficiente do virial dado por:

$$B(T) = b_0 + \frac{b_1}{T}$$

e com C_p no estado de gás ideal dado por:

$$C_p = a_0 + a_1 T$$

- a. Esse fluido sofre uma expansão isoentálpica em uma válvula, indo de uma pressão P_1 e uma temperatura T_1 até a pressão atmosférica. Mostre de que maneira você calcularia a temperatura de saída do fluido, apresentando as *formas completas* das equações.
 b. apresente uma equação para a variação de entropia nesse sistema, ou seja, $S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1)$.

A forma final das equações deve ser escrita em função de variáveis de estado (temperatura, volume ou pressão) e dos parâmetros das equações volumétrica e de calor específico. *Não deixe passagens indicadas.*

18. [Prova – 2005] Um determinado gás segue a equação do virial truncada no segundo termo:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2}$$

com $B = -7,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calculou-se que, ao sofrer uma expansão isoentrópica em uma turbina, esse gás sairia de uma pressão de 10,0 bar e uma temperatura de 620 K a uma pressão de 1,0 bar e temperatura de 364,7 K. Verifique se estes cálculos foram feitos corretamente, *mostrando sua resposta de maneira conclusiva*.

Informação: Para este gás, considere que o valor de C_V^{GI} é de $28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

19. [Prova – 2005] Uma câmara de $2,0 \text{ m}^2$ está dividida em duas partes idênticas por um diafragma. Um dos lados contém o mesmo gás do exercício anterior a 10,0 bar e 400K, o outro lado está evacuado. Subitamente o diafragma se rompe. Calcule a temperatura e a pressão finais do sistema.

20. [Prova – 2006] Um determinado gás segue a equação do virial truncada no segundo termo:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2}$$

com $B = -2,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Um cilindro de $0,1 \text{ m}^3$ desse gás a 25°C e 10,0 bar é colocado em uma câmara completamente evacuada de $10,0 \text{ m}^3$. A válvula é aberta e o sistema é deixado até que o equilíbrio seja atingido. Desprezando qualquer troca de calor com o cilindro e com a parede da câmara, qual o estado final do gás (temperatura e pressão)? O valor de C_V^{GI} deste gás é de $28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, independente da temperatura, e B pode ser considerado independente da temperatura.

21. [Prova – 2007] No processo de separação do ar em seus componentes O_2 e N_2 , temperaturas muito baixas devem ser atingidas. Para conseguir isso, o ar é inicialmente pressurizado em um compressor, em seguida é resfriado, pois temperaturas altas são atingidas ao final da compressão, e depois passa por uma expansão em uma turbina, em que a pressão e a temperatura são reduzidas.

Na operação de um processo assim, o ar inicialmente está a 300,0 K e 1,0 bar. Passando pelo compressor, sua temperatura eleva-se a 600,0 K e sua pressão atinge 18,3 bar. Sua temperatura é então reduzida a 300,0 K em um trocador de calor, etapa que é conduzida em pressão constante. Finalmente, após a passagem pela turbina, sua pressão

cai para 1,0 bar e sua temperatura atinge 149 K.

Em virtude das baixas temperaturas e altas pressões atingidas, o ar nessas condições não pode ser considerado um gás ideal. Seu comportamento é dado pela equação do virial:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2}$$

em que o valor de B é igual a $-2,76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, independente da temperatura. Considerando que o valor de C_p no estado de gás ideal seja igual a $35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, independente da temperatura, pede-se:

- a. qual a variação de entropia do gás na passagem pelo compressor, na etapa de resfriamento, e na passagem pela turbina? Os processos de compressão e resfriamento são eficientes?
- b. supondo que as etapas de compressão e expansão sejam adiabáticas, qual o trabalho realizado pelo compressor e qual o trabalho obtido na turbina, por mol de ar?
- c. qual a quantidade de calor que deve ser transferida na etapa de resfriamento em pressão constante, por mol de ar?

22. [Prova – 2008] Um determinado gás tem seu comportamento volumétrico dado pela seguinte equação de estado:

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2 \sqrt{T}}$$

em que $a = 105 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{1/2}$, V é o volume molar e T é a temperatura absoluta. Para esse gás, o valor de C_V no estado de gás ideal é igual a $21,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, independentemente da temperatura. Calcule a variação de entropia que ocorre entre uma condição inicial de 300,0 K e 2,0 bar e uma condição final de 450,0 K e 5,0 bar.