



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS VII  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E SOCIAIS APLICADAS  
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**

**ALMIR DA SILVA LEITE**

**RESFRIAMENTO DE GASES E MISTURAS GASOSAS**

**PATOS - PB  
2024**

**ALMIR DA SILVA LEITE**

**RESFRIAMENTO DE GASES E MISTURAS GASOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Física.

**Área de concentração:** Física

**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo da Silva Vieira

**PATOS - PB**  
**2024**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto em versão impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que, na reprodução, figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

L533r Leite, Almir da Silva.  
Resfriamento de gases e misturas gasosas [manuscrito] /  
Almir da Silva Leite. - 2024.  
51 f. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) -  
Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências Exatas  
e Sociais Aplicadas, 2024.

"Orientação : Prof. Dr. Marcelo da Silva Vieira,  
Coordenação do Curso de Física - CCEA".

1. Resfriamento de gases. 2. Misturas gasosas. 3. Efeito  
Joule-Kelvin. 4. Entropia. I. Título

21. ed. CDD 536

ALMIR DA SILVA LEITE

RESFRIAMENTO DE GASES E MISTURAS GASOSAS

Monografia apresentado à  
Coordenação do Curso de Física da  
Universidade Estadual da Paraíba,  
como requisito parcial à obtenção do  
título de Licenciado em Física

Aprovada em: 19/11/2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado eletronicamente por:

- **Valdeci Mestre da Silva Júnior** (\*\*\*.639.694-\*\*), em **13/12/2024 10:57:31** com chave **3290c8c4b95a11ef91bb1a1c3150b54b**.
- **Thiago Brito Gonçalves Guerra** (\*\*\*.778.914-\*\*), em **13/12/2024 10:58:33** com chave **57118bdeb95a11ef998206adb0a3afce**.
- **Marcelo da Silva Vieira** (\*\*\*.062.444-\*\*), em **13/12/2024 10:56:31** com chave **0eb17458b95a11ef93001a7cc27eb1f9**.

Documento emitido pelo SUAP. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse [https://suap.uepb.edu.br/comum/autenticar\\_documento/](https://suap.uepb.edu.br/comum/autenticar_documento/) e informe os dados a seguir.

**Tipo de Documento:** Folha de Aprovação do Projeto Final

**Data da Emissão:** 04/01/2025

**Código de Autenticação:** 343973



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre ajudar nos meus propósitos.

A minha amada, Livia Fernanda, e minha melhor amiga, Pamella Leandro, por todo apoio que têm me dado.

Ao meu orientador, professor Marcelo da Silva Vieira, por ter desempenhado tal função com dedicação e amizade.

Aos amigos do curso de física que me estimularam tanto de forma competitiva, quanto me forneceram o apoio necessário para que eu chegasse onde cheguei.

Por fim, quero agradecer a todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

Dedico este trabalho a Deus, por me dar forças e guiar meus passos durante toda a trajetória acadêmica.

## RESUMO

Este trabalho explora os princípios e aplicações do resfriamento de gases e misturas gasosas no âmbito da termodinâmica. Ele enfatiza a importância dos sistemas termodinâmicos, das variáveis de estado e das equações de estado relevantes tanto para gases ideais quanto para gases reais, como aquelas descritas pela equação de Van der Waals. Por meio de uma análise minuciosa das leis da termodinâmica, bem como os postulados da termodinâmica, o trabalho investiga como as trocas e transformações de energia afetam a temperatura e a pressão durante os processos de expansão de gases. A pesquisa examina ainda o efeito Joule-Thomson, detalhando como os gases se comportam sob expansão e as implicações para as tecnologias de refrigeração. O fenômeno da entropia em misturas gasosas também é abordado, destacando o paradoxo de Gibbs e sua relação com o aumento da entropia durante os processos de mistura.

**Palavras-chave:** Resfriamento de gases; misturas gasosas; efeito Joule-Thomson; entropia.

## ABSTRACT

This work explores the principles and applications of cooling gases and gas mixtures in the context of thermodynamics. It emphasizes the importance of thermodynamic systems, state variables, and equations of state relevant to both ideal gases and real gases, such as those described by the Van der Waals equation. Through a thorough analysis of the laws of thermodynamics, as well as the postulates of thermodynamics, the paper investigates how energy exchanges and transformations affect temperature and pressure during gas expansion processes. The research also examines the Joule-Thomson effect, detailing how gases behave under expansion and the implications for refrigeration technologies. The phenomenon of entropy in gas mixtures is also addressed, highlighting the Gibbs paradox and its relationship with the increase in entropy during mixing processes.

**Keywords:** Gas cooling; gas mixtures; Joule-Thomson effect; entropy.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> <span style="float: right;"><b>9</b></span>
<b>2</b>	<b>SISTEMAS TERMODINÂMICOS</b> <span style="float: right;"><b>10</b></span>
<b>2.1</b>	<b>Sistemas simples e sistemas compostos</b> . . . . . 10
<b>2.2</b>	<b>Variáveis de estado</b> . . . . . 11
2.2.1	<i>Variáveis extensivas</i> . . . . . 12
2.2.2	<i>Variáveis intensivas</i> . . . . . 12
<b>2.3</b>	<b><i>Paredes e vínculos termodinâmicos</i></b> . . . . . 12
<b>3</b>	<b>POSTULADOS DA TERMODINÂMICA</b> <span style="float: right;"><b>14</b></span>
<b>4</b>	<b>EQUAÇÕES MECÂNICAS DE ESTADO</b> <span style="float: right;"><b>16</b></span>
4.1	<b>Equação de estado de um gás ideal</b> . . . . . 16
4.2	<b>Equação de estado de Van der Waals</b> . . . . . 16
<b>5</b>	<b>RELAÇÕES DE EULER E GIBBS-DUHEM</b> <span style="float: right;"><b>18</b></span>
<b>6</b>	<b>CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO</b> <span style="float: right;"><b>20</b></span>
<b>7</b>	<b>POTENCIAIS TERMODINÂMICOS</b> <span style="float: right;"><b>24</b></span>
<b>7.1</b>	<b>Energia Interna (U)</b> . . . . . 24
7.1.1	<i>Aplicação da Energia interna como potencial termodinâmico</i> . . . . . 25
<b>7.2</b>	<b>Entalpia (H)</b> . . . . . 27
7.2.1	<i>Aplicação da Entalpia como potencial termodinâmico</i> . . . . . 28
<b>7.3</b>	<b>Energia livre de Helmholtz (F)</b> . . . . . 29
7.3.1	<i>Aplicação da Energia livre de Helmholtz como potencial termodinâmico</i> . . . . . 31
<b>7.4</b>	<b>Energia livre de Gibbs (G)</b> . . . . . 32
7.4.1	<i>Aplicação da energia livre de Gibbs como potencial termodinâmico</i> . . . . . 33
<b>8</b>	<b>CAPACIDADE CALORÍFICA</b> <span style="float: right;"><b>35</b></span>
<b>9</b>	<b>EFEITO JOULE: EXPANSÃO LIVRE</b> <span style="float: right;"><b>37</b></span>
9.1	<b>Coeficiente Joule do gás ideal</b> . . . . . 38
9.2	<b>Coeficiente Joule do gás de Van der Waals</b> . . . . . 39
<b>10</b>	<b>EFEITO JOULE-KELVIN</b> <span style="float: right;"><b>40</b></span>
10.1	<b>Coeficiente Joule-Kelvin do gás ideal</b> . . . . . 43
10.2	<b>Coeficiente Joule-Kelvin do gás de Van der Waals</b> . . . . . 43

10.3	Temperatura de inversão . . . . .	45
11	ENTROPIA DE MISTURA E O PARADOXO DE GIBBS	46
12	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
13	REFERENCIAS	51

## 1 INTRODUÇÃO

A termodinâmica é um ramo da física que investiga as relações entre calor, trabalho, temperatura e energia, fornece as bases teóricas para entender os fenômenos que ocorrem durante o resfriamento de substâncias gasosas (Moran Shapiro, 2010).

Compreender como os gases se comportam sob condições variáveis de temperatura, pressão e volume é fundamental para o desenvolvimento de sistemas de refrigeração, climatização e até mesmo em processos industriais (Rogers Mayhew, 1992).

O estudo da termodinâmica desempenha um papel crucial na compreensão do comportamento dos gases e misturas de gases, particularmente em termos das suas propriedades e interações térmicas (Eisenberg Crothers, 1979).

Este trabalho, pretende explorar os princípios fundamentais que regem os processos de arrefecimento de gases e suas misturas, fornecendo conhecimentos tanto sobre enquadramentos teóricos como sobre aplicações práticas.

Nos últimos anos, a importância do resfriamento de gases ganhou destaque em vários campos, incluindo engenharia, ciências ambientais e sistemas de energia (devido ao fato de estarmos em um mundo onde a eficiência energética e a sustentabilidade são prioridades). A capacidade de manipular as propriedades térmicas dos gases não só melhora a nossa compreensão dos fenômenos naturais, mas também facilita o desenvolvimento de tecnologias avançadas para refrigeração, ar condicionado e processos químicos (Stoecker Jones, 1981).

Este trabalho irá aprofundar os conceitos essenciais de sistemas termodinâmicos, postulados e equações de estado, que servem de base para a análise do comportamento dos gases sob condições variadas.

Neste contexto, apresentaremos uma revisão abrangente da literatura sobre termodinâmica, abordando desde os conceitos fundamentais até aplicações práticas em sistemas de resfriamento. Discutiremos os postulados da termodinâmica, as equações de estado, as relações de Euler e Gibbs-Duhem, e a capacidade calorífica, entre outros tópicos. Além disso, enfatizaremos o efeito Joule e o efeito Joule-Kelvin, que são fundamentais para entender como os gases se comportam durante processos de expansão e compressão.

Em última análise, esta investigação procura colmatar a lacuna entre os conceitos teóricos e as aplicações práticas, promovendo uma compreensão mais profunda dos processos de arrefecimento de gases e da sua relevância na ciência e tecnologia contemporâneas. As descobertas delineadas neste trabalho irão não só enriquecer o conhecimento acadêmico, mas também servir como referência para futuras pesquisas e inovações no domínio da termodinâmica.

## 2 SISTEMAS TERMODINÂMICOS

De acordo com Rafael Helerbrock, um sistema termodinâmico pode ser entendido como uma parte do universo, ou ainda uma porção limitada de matéria que uma vez atingido o seu equilíbrio termodinâmico, possa ter suas grandezas termodinâmicas, como pressão, volume e temperatura, medidas. Tudo aquilo que seja externo ao sistema termodinâmico, chamaremos de vizinhança. Entre o sistema e a vizinhança existem superfícies que delimitam o tipo de interação que ocorrerá entre o sistema e a vizinhança, estas superfícies são chamadas de paredes termodinâmicas. Um sistema termodinâmico pode ser dividido em três tipos diferentes:

**Sistema aberto-** é quando se tem um sistema que pode-se interagir com sua vizinhança trocando energia (na forma de calor, trabalho, etc.) ou matéria quando se remove uma ou mais limitações deste sistema (como por exemplo, uma panela com água fervente, ao removermos a sua tampa, temos que a mesma troca energia na forma de calor, e quando a água evapora, troca matéria com o sistema a sua volta).

**Sistema fechado-** quando se possui um sistema que pode trocar energia com sua vizinhança, porém, não pode trocar matéria (como por exemplo, uma garrafa térmica, que mantém o conteúdo armazenado quente ou frio por um tempo prolongado, mas sem a entrada ou saída do líquido).

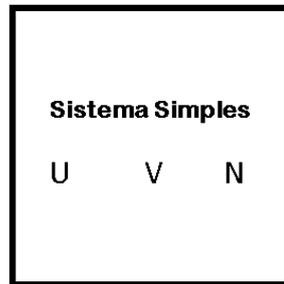
**Sistema isolado-** é aquele que não permite nem troca de energia e nem troca de matéria com sua vizinhança (um exemplo disso é o próprio universo, que possui o número de matéria e a energia total presentes em seu interior sempre constantes).

### 2.1 Sistemas simples e sistemas compostos

Quanto à composição dos sistemas, podemos dividi-los em:

**Sistemas simples-** como o nome já diz, são sistemas que em sua forma macroscópica, não carregados, homogêneos, isotrópicos, grande o suficiente para que efeitos na sua superfície possam ser desprezados, e que não estejam sujeitos à interação de campos externos (efeito de campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais), como por exemplo a figura 2.1, de certa forma, os mais simples de fato (CALLEN, Herbert 1960).

Figura 2.1 – Sistema simples isolado com energia interna  $U$ , volume  $V$  e número de partículas  $N$

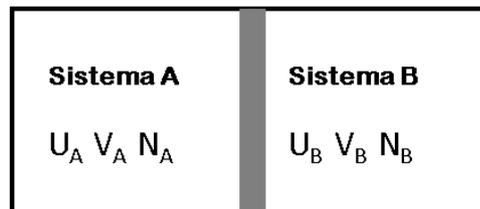


Fonte: Acervo autoral.

Geralmente, esse tipo de sistema possui um número limitado de variáveis de estado e uma única fase ou substância.

**Sistemas compostos-** um sistema composto é uma união de dois ou mais sistemas simples, separado por paredes (figura 2.2), que permitem ou impedem a troca de energia e matéria, o tipo de parede irá definir o vínculo agregado ao sistema e dizer o tipo de interação que cada sistema tem em relação a um outro acoplado a ele.

Figura 2.2 – Um sistema composto pelos subsistemas A e B separados por uma parede totalmente isolante



Fonte: Acervo do autor.

Um sistema termodinâmico é caracterizado por grandezas físicas chamadas variáveis de estado, que dependem do equilíbrio termodinâmico do sistema. As variáveis de estado podem ser extensivas (proporcionais à escala do sistema) ou intensivas (invariantes à escala do sistema).

A mistura não é um sistema composto, e sim um exemplo de sistema simples.

## 2.2 Variáveis de estado

Variáveis de estado são aquelas que definem a situação em que um sistema se encontra, que vão caracterizar esse sistema fisicamente. Por exemplo, para um gás, as variáveis de estado são a pressão, o volume e a temperatura, que estão relacionadas entre si por equações de estado. Cada variável de estado pode ser medida por uma unidade específica,

como o pascal para a pressão, o litro para o volume e o kelvin para a temperatura.

Determinados conjuntos de variáveis de estado, tanto intensivas quanto extensivas, tendem a se manifestar conjuntamente, pois estão relacionados a forças e deslocamentos generalizados que aparecem nas fórmulas de trabalho termodinâmico. Exemplos de tais combinações incluem, respectivamente, volume ( $V$ ) e pressão ( $P$ ); magnetização ( $\vec{M}$ ) e intensidade do campo magnético ( $\vec{H}$ ); comprimento ( $L$ ) e tensão ( $J$ ); área ( $A$ ) e tensão superficial ( $a$ ); e polarização elétrica ( $\vec{P}$ ) e campo elétrico ( $\vec{E}$ ). No que diz respeito às variáveis relacionadas ao calor em um sistema termodinâmico, a temperatura ( $T$ ) é classificada como intensiva, enquanto a entropia ( $S$ ) é considerada extensiva. Além disso, existe um par de variáveis de estado que se relaciona com as propriedades “químicas” de um sistema, composto pelo número de partículas ( $N$ ), que é extenso, e o potencial químico por partícula ( $\mu$ ), que é intensivo.

### 2.2.1 Variáveis extensivas

Variáveis extensivas são aquelas que dependem do tamanho do sistema termodinâmico, como o volume, a energia interna e a entropia. Ao juntar dois sistemas termodinâmicos idênticos, as variáveis extensivas duplicam seu valor, mas as variáveis intensivas permanecem as mesmas.

Cada grandeza extensiva tem uma grandeza intensiva conjugada, que está relacionada com a variação daquela grandeza por unidade de massa ou de partículas. Por exemplo, a pressão é a grandeza conjugada do volume, e a temperatura é a grandeza conjugada da entropia.

### 2.2.2 Variáveis intensivas

Variáveis intensivas são aquelas que não dependem do tamanho do sistema termodinâmico (por exemplo, se imaginarmos uma sala repleta de um gás qualquer, se duplicarmos essa sala, haverá determinadas características dessa sala não se duplicaria, e sim se manteria constante), como a pressão, a densidade e a temperatura.

## 2.3 Paredes e vínculos termodinâmicos

Para compreendermos um sistema termodinâmico, precisamos primeiro determinar as restrições atuantes no sistema em questão, ou seja, devemos identificar se o sistema troca ou não energia ou matéria com a vizinhança ou se o sistema está interagindo ou não com alguma tensão mecânica, essas condições são chamadas de vínculos termodinâmicos, que geralmente cada vínculo está associado a uma parede (CALLEN, Herbert 1960).

Paredes termodinâmicas são as fronteiras do sistema elas são as responsáveis por definir que tipo de interação está ocorrendo no sistema, sendo classificadas da seguinte forma:

**Paredes diatérmicas-** elas permitem a troca de energia térmica, mas não de matéria

entre o sistema e a vizinhança, ou seja, essa interação térmica só pode ser por radiação ou condução térmica (a garrafa de plástico é um bom exemplo de paredes diatérmicas, pois troca energia térmica com o ambiente, porém o conteúdo interno permanece inalterado).

**Paredes adiabáticas-** Elas impedem a troca de energia térmica entre o sistema e a vizinhança (como, por exemplo, uma garrafa térmica perfeitamente isolada, que, independente de qual líquido que você adicionar em seu interior, como não há interação de energia térmica com a vizinhança, sua temperatura permanece constante).

Paredes adiabáticas são responsáveis por manter a energia interna do sistema constante.

**Paredes móveis-** elas permitem a troca de energia mecânica entre o sistema e a vizinhança (um exemplo bastante comum é o pistão de um motor de combustão interna, que realiza trabalho devido ao aumento da pressão interna após a queima de combustível).

**Paredes fixas-** elas impedem a troca de energia mecânica entre o sistema e a vizinhança (um exemplo de parede fixa é qualquer recipiente rígido, como um cilindro de aço que contém um gás, tanques de armazenamento que servem para armazenar líquidos ou gases sob pressão ou uma câmara de combustão que contém uma mistura de ar e combustível). Uma particularidade deste tipo de parede é que elas não permitem que o volume do sistema varie, mesmo aumentando ou diminuindo tanto a pressão quanto a temperatura.

**Paredes abertas (ou permeáveis)-** elas permitem a troca de matéria entre o sistema e a vizinhança (exemplos de paredes permeáveis são as membranas semipermeáveis que permitem a passagem de certas moléculas e impedem a passagem de outras, e filtros em geral pois funcionam da mesma forma que as membranas semipermeáveis).

**Paredes fechadas (ou impermeáveis)-** elas impedem a troca de matéria entre o sistema e a vizinhança (como por exemplo, recipientes de vidro pois impede a troca de fluídos com o ambiente e um exemplo usado em laboratório são as câmaras de vácuo, pois impedem a passagem de ar ou qualquer outra substância).

### 3 POSTULADOS DA TERMODINÂMICA

A termodinâmica estuda as transformações de energia e as trocas de calor, e é regida por quatro leis principais:

**Lei Zero da Termodinâmica:** Segundo essa lei, se um corpo A está em equilíbrio térmico em contato com um corpo B e se esse corpo A está em equilíbrio térmico em contato com um corpo C, isso implica então que B está em equilíbrio térmico em contato com C.

Quando dois corpos com temperaturas diferentes são colocados em contato, aquele que estiver mais quente irá transferir calor para aquele que estiver mais frio. Isso faz com que as temperaturas se igualem chegando ao equilíbrio térmico.

**Primeira Lei da Termodinâmica:** Princípio da conservação de energia. Isso quer dizer que a energia em um sistema não pode ser destruída nem criada, somente transformada, onde geralmente é descrita pela seguinte equação:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (3.1)$$

ou na forma diferencial:

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W, \quad (3.2)$$

onde o  $\bar{d}$  significa que a quantidade de calor e de trabalho depende do caminho e não simplesmente das condições iniciais e finais do sistema. O trabalho em sistemas termodinâmicos é comumente expresso através do trabalho mecânico realizado por um gás durante sua expansão ou contração, esse trabalho é uma forma de energia transferida devido à força exercida pelo gás ao mudar de volume, por isso relacionado a variável de volume ( $PdV$ ), somado ao trabalho químico, devido a misturas de  $j$  substâncias ( $-\sum_j \mu_j dN_j$ ), portanto teremos que  $\bar{d}W$  em processos termodinâmicos é definido por

$$\bar{d}W = PdV - \sum_j \mu_j dN_j \quad (3.3)$$

**Segunda Lei da Termodinâmica:** Introduce o conceito de entropia e a irreversibilidade dos processos naturais, ou seja, a entropia total de um sistema isolado nunca diminui, ela sempre aumenta ou permanece constante. Simplificando, ela explica que a energia em um sistema tende a se dispersar ou espalhar, aumentando a desordem ou entropia ao longo do tempo.

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (3.4)$$

Esta lei afirma que as transferências de calor ocorrem sempre do corpo mais quente para o corpo mais frio, isso acontece de forma espontânea, mas o contrário não.

**Terceira Lei da Termodinâmica:** Afirma que, ao atingir o zero absoluto, a entropia

pia de um sistema tende a um valor mínimo constante. Essa lei afirma que é possível que uma substância pura com uma temperatura de zero absoluto, apresentasse a entropia num valor aproximado a zero (WEDLER, Gerd 2001).

Uma forma alternativa de se tratar a termodinâmica se dá axiomáticamente a partir de alguns postulados relacionados ao estado de equilíbrio.

**Primeiro postulado:** Sistemas simples em estados de equilíbrio analisados de forma macroscópica podem ser caracterizados pelas suas variáveis extensivas de energia interna  $U$ , o volume  $V$  e o número de partículas  $N_1, N_2, \dots, N_j$ . Os estados de equilíbrio termodinâmico são invariantes em relação ao tempo e não são influenciados pelo histórico anterior do sistema. Uma transformação termodinâmica implica uma modificação dos estados, indo de um estado inicial a um estado final. Para que os estados intermediários permaneçam em equilíbrio, é necessário que a transformação ocorra de maneira quase estática.

**Segundo postulado** Este postulado é conhecido como o princípio da entropia, ele estabelece que existe uma função em termos de parâmetros extensivos  $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_j)$ , que é definida para todos os estados de equilíbrio de um sistema composto e isolado, e função esta que tende a se maximizar com o tempo.

**Terceiro postulado** A entropia de um sistema composto por dois subsistemas definidos é aditiva, ou seja,  $S(U_1, V_1, N_1; U_2, V_2, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$ , portanto, a entropia também é uma variável extensiva.

A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente com a energia,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_j} > 0. \quad (3.5)$$

**Quarto postulado** Quando um sistema qualquer atinge um estado em que sua temperatura seja de 0K ou 273,15°C (conhecido como Zero Absoluto), sua entropia se anula, portanto, para este caso,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_j} = 0, \quad (3.6)$$

o que equivale ao enunciado de Nernst da terceira lei da termodinâmica (VIANA, Ricardo L. 2020).

## 4 EQUAÇÕES MECÂNICAS DE ESTADO

Um estado termodinâmico é uma condição específica de um sistema termodinâmico, caracterizada por meio de grandezas macroscópicas, como, por exemplo, seu volume ( $V$ ), pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ), etc. Portanto, na termodinâmica, uma equação de estado é uma equação termodinâmica que relaciona variáveis extensivas (que depende do tamanho da amostra ou do sistema em consideração) que caracterizam o estado da matéria sob um conjunto determinado de condições físicas.

As equações de estado são usadas para descrever gases, fluidos, misturas de fluídos, sólidos e até o interior das estrelas. Através das equações de estado, podemos representar a variação de temperatura ou a densidade de um material através de uma equação em função da pressão e do volume desse sistema (Wedler, Gerd 2001).

### 4.1 Equação de estado de um gás ideal

Gás ideal, por definição, é um gás formado por um número muito grande de pequenas partículas, que tem um movimento rápido e aleatório, sofrendo colisões perfeitamente elásticas, de modo a não perder quantidade de movimento vale ressaltar que entre as partículas dele, não há nenhum tipo de interação, como forças atrativas ou repulsivas, além disso, essas partículas não ocupam espaço, resumidamente ele é um gás perfeitamente rarefeito e totalmente teórico. Sua equação de estado é dada por:

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad (4.1)$$

Onde  $P, V, T$  representam respectivamente a Pressão, Volume e Temperatura do gás,  $R$  representa a constante universal dos gases que equivale a  $8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$  e  $n$  representa o número de mols presentes no gás. Se possuem diferentes tipos de partículas presentes no gás, a lei do gás ideal toma a seguinte forma:

$$P = \sum_{i=1}^j P_j = \sum_{i=1}^j n_i \frac{RT}{V}, \quad (4.2)$$

onde  $n_i$ , é o número de mols de  $i$ 'ésimas partículas constituintes (se for mais de um tipo de gás contido no sistema).

### 4.2 Equação de estado de Van der Waals

A equação de estado de Van der Waals é uma modificação da lei dos gases ideais que leva em consideração o tamanho finito das moléculas de gás e as forças intermoleculares. Ela é expressa da seguinte forma:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}, \quad (4.3)$$

onde “a” e “b” são parâmetros experimentais que dependem da natureza do gás.

A primeira alteração presente na equação de Van der Waals que a difere da equação do gás ideal é a consideração de que nem todo o volume de um recipiente estará disponível para o gás ocupar pois as partículas presentes no gás tem um volume finito, chamamos o volume ocupado pelo gás de volume efetivo, que na equação 4.3 é representado pela quantidade  $(V-nb)$ , Onde  $V$  é o volume do recipiente e  $nb$  é o volume total ocupado pelas partículas sendo que “b” é o volume molar das partículas do gás.

A segunda alteração a ser levada em consideração é a atração entre as partículas do gás, onde Van der Waals considerou que essa atração seria proporcional ao quadrado da concentração do gás, que na equação 4.3 é representada por  $\left(\frac{an^2}{V^2}\right)$  onde o parametro “a” representa a força de atração entre as moléculas e  $\frac{n^2}{V^2}$  representa o quadrado da concentração do gás (CALLEN, Herbert 1960).

Na tabela 4.1, temos valores de a e b para alguns gases simples.

Tabela 4.1 – Coeficientes de Van der Waals para alguns gases simples

Gases	a (Pa * m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	b (m <sup>3</sup> /mol)
H <sub>2</sub>	0.02476	0.02661
He	0.003456	0.02370
CO <sub>2</sub>	0.3639	0.04267
H <sub>2</sub> O	0.5535	0.03049
O <sub>2</sub>	0.1378	0.03183
N <sub>2</sub>	0.1408	0.03913

Fonte:Linda Reichl, 1997.

## 5 RELAÇÕES DE EULER E GIBBS-DUHEM

A entropia desempenha um papel central tanto na termodinâmica de equilíbrio quanto na de não equilíbrio, é obtida microscopicamente pela contagem de estados, geralmente ela é definida como uma medida da desordem em um sistema.

A entropia de um sistema isolado é proporcional ao logaritmo do número de estados disponíveis para o sistema. Assim, por exemplo, um sistema em um estado quântico definido tem entropia zero. No entanto, se o mesmo sistema tiver uma probabilidade finita de estar em qualquer um de vários estados quânticos, sua entropia será diferente de zero e pode ser surpreendentemente grande.

Ao combinarmos a Primeira e a Segunda lei da termodinamica para **processos reversíveis**, veremos que as mudanças diferenciais na entropia estão relacionadas às mudanças diferenciais nas variáveis de estado extensivas:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{1}{T} \sum_j \mu'_j dN_j \quad (5.1)$$

integrando-se a equação 5.1 teremos que a função entropia para processos reversíveis é dada por:

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{1}{T} \sum_j \mu'_j N_j \quad (5.2)$$

Pelo Terceiro Postulado da Termodinâmica temos que a entropia é aditiva, se aumentarmos todas as variáveis de estado extensivas por um fator  $\lambda$ , então a entropia também deve aumentar por esse mesmo fator  $\lambda$ :

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_j) = \lambda S(U, V, N_j) \quad (5.3)$$

Com a entropia definida como uma função extensiva (em outras palavras, homogênea de ordem 1), derivando-se em relação a  $\lambda$ , teremos:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\lambda S) = \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda U} \right)_{VN_j} \frac{d}{d\lambda}(\lambda U) + \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda V} \right)_{UN_j} \frac{d}{d\lambda}(\lambda V) + \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda N_j} \right)_{UV} \frac{d}{d\lambda}(\lambda N_j) \quad (5.4)$$

para simplificarmos, tomaremos  $\lambda = 1$  :

$$S = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{VN_j} U + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{UN_j} V + \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{UV} N_j \quad (5.5)$$

Comparando-se as equações diferenciais do valor de entropia definidos pelas equações 5.2 e 5.5 obteremos as seguintes relações:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{VN_j} = \frac{1}{T}, \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{UN_j} = \frac{P}{T}, \quad (5.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{UV} = -\frac{\mu'_j}{T} \quad (5.8)$$

reorganizando a equação de entropia dada pela igualdade 5.2 temos a seguinte igualdade:

$$TS = U + PV - \sum_j \mu'_j N_j \quad (5.9)$$

A equação 5.9 é conhecida como Relação de Euler ou Equação Fundamental da Termodinâmica, porque contém todas as informações termodinâmicas possíveis sobre o sistema termodinâmico. Se diferenciarmos a equação 5.9 e compararmos com a diferencial de entropia para processos reversíveis da equação 5.1 temos uma outra equação importante:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (5.10)$$

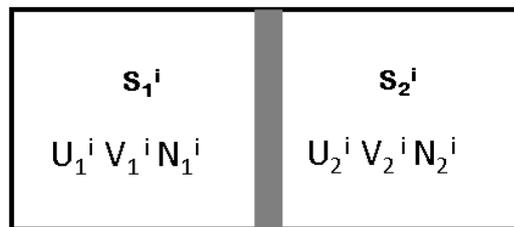
Essa equação é conhecida como Equação de Gibbs-Duhem, essa equação relaciona diferenciais de variáveis de estado intensivas.

## 6 CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Para que um sistema ou um conjunto de sistemas termodinâmicos entre em estado de equilíbrio específico, é necessário que ele atenda algumas condições, condições estas que, quando satisfeitas, tornarão algumas ou todas as grandezas do sistema termodinâmico constantes em relação ao tempo.

Primeiramente, consideraremos um sistema isolado (cercado por uma parede adiabática, impermeável e fixa), composto por dois subsistemas inicialmente isolados entre si por uma parede isolante (figura 6.1), onde o primeiro subsistema possui entropia inicial  $S_1^i = S_1^i(U_1^i, V_1^i, N_1^i)$ , e o segundo subsistema possui entropia  $S_2^i = S_2^i(U_2^i, V_2^i, N_2^i)$ . De acordo com a figura 6.1, se analisarmos cada subsistema individualmente, veremos que tanto o primeiro quanto o segundo estão com suas devidas entropias maximizadas, portanto, cada um está em estado de equilíbrio.

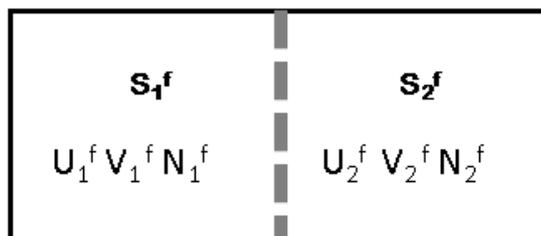
Figura 6.1 – sistema simples contendo dois subsistemas separados entre si por uma parede totalmente isolante



Fonte: Acervo autoral.

Após a retirada do vínculo, os dois subsistemas iriam interagir entre si, até atingir máxima entropia (figura 6.2), e novamente entrar em estado de equilíbrio, nesta nova configuração, o primeiro subsistema agora possui entropia final  $S_1^f = S_1^f(U_1^f, V_1^f, N_1^f)$ , e o segundo subsistema possui entropia  $S_2^f = S_2^f(U_2^f, V_2^f, N_2^f)$ .

Figura 6.2 – Sistema em estado de equilíbrio após o processo de mistura



Fonte: Acervo autoral.

Após o estado de equilíbrio, tanto no sistema inicial quanto no sistema final, devido

ao fato do sistema ser isolado temos algumas implicações:

**Conservação da energia interna-** como o sistema é isolado por uma parede adiabática, não possui energia vindo de fora para dentro do sistema e nem saindo do sistema para a vizinhança, logo:

$$U_1 + U_2 = \text{constante} \Rightarrow dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_2 = -dU_1. \quad (6.1)$$

**Conservação do volume interno-** como o sistema é isolado por uma parede fixa, não possui nenhuma interação mecânica vindo de fora pra dentro do sistema e nem saindo do sistema para a vizinhança, logo:

$$V_1 + V_2 = \text{constante} \Rightarrow dV_1 + dV_2 = 0 \Rightarrow dV_2 = -dV_1. \quad (6.2)$$

**Conservação da quantidade de matéria-** como o sistema é isolado por uma parede impermeável, não possui nenhum fluido vindo de fora pra dentro do sistema e nem saindo do sistema para a vizinhança, logo:

$$N_1 + N_2 = \text{constante} \Rightarrow dN_1 + dN_2 = 0 \Rightarrow dN_2 = -dN_1. \quad (6.3)$$

Como a entropia é uma função  $S = S(U, V, N)$ , temos que sua diferencial é descrita da seguinte forma:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} dN, \quad (6.4)$$

Analisando a entropia de cada subsistema, temos que no subsistema 1 a diferencial da entropia é:

$$dS_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left( \frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} dV_1 + \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1} dN_1, \quad (6.5)$$

e para o subsistema 2 a diferencial entropia é:

$$dS_2 = \left( \frac{\partial S}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2 + \left( \frac{\partial S}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_2} dV_2 + \left( \frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U_2, V_2} dN_2 \quad (6.6)$$

Devido ao sistema total ser isolado em relação a vizinhança, podemos substituir  $dU_2 = -dU_1$  de acordo com a equação 6.1,  $dV_2 = -dV_1$  de acordo com a equação 6.2 e  $dN_2 = -dN_1$  de acordo com a equação 6.3, no que resulta em que a diferencial da entropia do segundo subsistema é:

$$dS_2 = - \left( \frac{\partial S}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_1 - \left( \frac{\partial S}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_2} dV_1 - \left( \frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U_2, V_2} dN_1, \quad (6.7)$$

após o sistema atingir o equilíbrio (estado máximo de entropia), temos que em ambos os estados final e inicial, a entropia total do sistema é constante, significa que  $dS = dS_1 +$

$dS_2 = 0$ , portanto:

$$\left[ \left( \frac{\partial S}{\partial U_1} \right)_{V_1 N_1} - \left( \frac{\partial S}{\partial U_2} \right)_{V_2 N_2} \right] dU_1 = 0; \quad (6.8)$$

$$\left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{U_1 N_1} - \left( \frac{\partial S}{\partial V_2} \right)_{U_2 N_2} \right] dV_1 = 0; \quad (6.9)$$

$$\left[ \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U_1 V_1} - \left( \frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U_2 V_2} \right] dN_1 = 0, \quad (6.10)$$

onde a equação 6.8, equação 6.9 e equação 6.10 são as três parcelas de  $dS_1 + dS_2$ , ou seja, para que  $dS$  seja nulo temos que todas as parcelas de  $dS$  devem ser igualmente nulos, indicando que o sistema está em estado de equilíbrio termodinâmico.

Para que um sistema termodinâmico esteja em equilíbrio, ele deve satisfazer três condições principais:

**Equilíbrio térmico:** O sistema não troca calor com a vizinhança (ou entre o próprio sistema, caso seja um sistema isolado).

Para que haja o equilíbrio térmico, a condição dada pela equação 6.8 deve ser satisfeita. Podemos modificar a equação 6.8 através da relação da equação 5.6, resultando em:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 = T_2. \quad (6.11)$$

O que resulta que na presença deste tipo de equilíbrio, em todas as partes do sistema estão na mesma temperatura.

**Equilíbrio mecânico:** Um sistema está em equilíbrio mecânico quando não há forças líquidas atuando sobre ele. Isso significa que a soma das forças e a soma dos momentos (torques) sobre o sistema são zero.

Para que haja o equilíbrio mecânico, a condição dada pela equação 6.9 deve ser satisfeita. Podemos modificar a equação 6.9 através da relação da equação 5.7, resultando em:

$$\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \quad (6.12)$$

como  $T_1 = T_2$  (equação 6.11), tem-se que:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_1} \Rightarrow P_1 = P_2, \quad (6.13)$$

em outras palavras, as pressões internas devem ser uniformes, e não deve haver movimento macroscópico do sistema.

**Equilíbrio químico:** Não há troca de matéria no sistema total.

Para haver o equilíbrio químico, a condição dada pela equação 6.10 deve ser satisfeita.

Podemos modificar a equação 6.10 através da relação da equação 5.8, resultando em:

$$\frac{-\mu_1}{T_1} - \frac{-\mu_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{-\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{-\mu_1}{T_1} = \frac{-\mu_2}{T_2}, \quad (6.14)$$

como  $T_1 = T_2$  (equação 6.11), tem-se que:

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_1} \Rightarrow \mu_1 = \mu_2, \quad (6.15)$$

Portanto, no sistema, a condição entre os produtos e reagentes não muda com o tempo (o número de partículas presentes no sistema permanece constante).

Essas três condições (térmica, mecânica e química) são interdependentes e, quando atendidas simultaneamente, garantem que um sistema esteja em equilíbrio termodinâmico. Além disso, a segunda lei da termodinâmica afirma que os sistemas tendem a evoluir para estados de maior entropia, o que também influencia seu comportamento em relação ao equilíbrio.

## 7 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Em sistemas mecânicos conservativos, o trabalho pode ser armazenado na forma de energia potencial e posteriormente recuperado, esses sistemas em estado de equilíbrio podem ter seus comportamentos descritos por meio de funções de estado que nos auxiliam a medir as mudanças de energia nesses sistemas a medida que evoluem de um estado inicial a um estado final, por este motivo, estas funções são chamadas de Potenciais termodinâmicos.

Através de um processo reversível, podemos armazenar energia em um sistema termodinâmico por realizar trabalho no mesmo e reverter o processo, convertendo a energia armazenada para realizar trabalho. Essa energia que pode ser armazenada e convertida em trabalho e vice-versa é chamada de energia livre.

O potencial utilizado depende das condições do sistema em relação as variáveis de estado do mesmo, tais como a temperatura ou a pressão constante, etc.

### 7.1 Energia Interna (U)

A energia interna é um potencial termodinâmico que pode ser descrito como  $U=U(S, V, N)$ , ou seja, a energia interna é descrita em função da entropia (S), do volume (V) e do número de matéria (N) em um sistema isolado. Através da equação de Euler (equação 5.9), a energia é definida pela seguinte equação:

$$U = TS - PV + \sum_j \mu'_j N_j. \quad (7.1)$$

Como a energia interna de um sistema é uma função definida pelas variáveis extensivas de entropia, volume e número de matéria, sua diferencial também pode ser definida através das derivadas parciais em relação a suas variáveis. Portanto, a diferencial da energia livre, definimos por:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{VN_j} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{SN_j} dV + \sum_j \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{VS} dN_j, \quad (7.2)$$

em paralelo, ao diferenciarmos a energia interna descrita pela equação 7.1 temos que:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN_j + N_j d\mu, \quad (7.3)$$

pela relação de Gibbs-Duhem dada pela equação 5.10 temos que:

$$-VdP + Nd\mu = -SdT, \quad (7.4)$$

substituindo-se 7.4 na equação 7.3, obtemos:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN_j, \quad (7.5)$$

agora analisando as equações 7.2 e 7.5 obteremos as seguintes relações:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN_j} = T, \quad (7.6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{SN_j} = -P, \quad (7.7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{VS} = \mu \quad (7.8)$$

Como  $dU$  é uma diferencial exata, podemos encontrar as relações entre as derivadas de suas variáveis extensivas,  $S, V, N$ . Encontrando as seguintes relações:

$$\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{SN_j}\right]_{VN_j} = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN_j}\right]_{SN_j} \Rightarrow -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{VN_j} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{SN_j}; \quad (7.9)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{VS}\right]_{VN_j} = \left[\frac{\partial}{\partial N_j}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{VN_j}\right]_{VS} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{VN_j} = \left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{VS}; \quad (7.10)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{VS}\right]_{SN_j} = \left[\frac{\partial}{\partial N_j}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{SN_j}\right]_{VS} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{SN_j} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right)_{VS}, \quad (7.11)$$

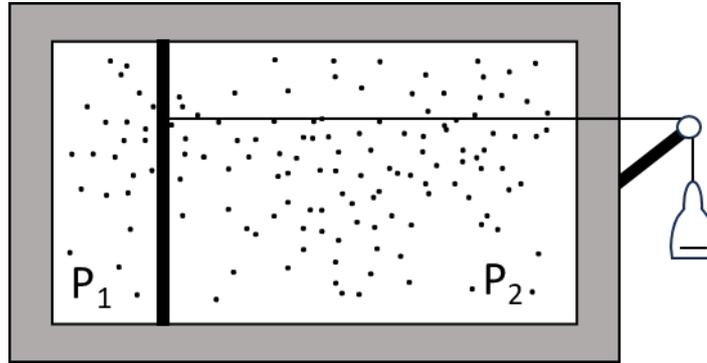
Estas relações são consideradas as relações de Maxwell que caracterizam a energia interna de um sistema.

### 7.1.1 Aplicação da Energia interna como potencial termodinâmico

A energia interna é um potencial termodinâmico, porque para processos realizados de forma reversível em um sistema isolado e fechado, onde volume e número de partículas são fixos, a mudança na energia interna é igual à quantidade máxima de trabalho que pode ser feito sobre ou pelo sistema. Como exemplo específico, consideremos um sistema PVT Figura 7.1. Vamos aprisionar um gás em um reservatório isolado com volume total fixo e dividi-lo em duas partes por uma parede móvel. Podemos realizar trabalho sobre o gás ou fazer com que o gás realize trabalho prendendo um peso ligado à parede por meio de uma pólia e uma corda isolante.

Para realizar trabalho reversivelmente, assumiremos que a massa é composta por pedaços infinitesimais que podem ser removidos ou adicionados um de cada vez. Se  $P_1A + mg > P_2A$ , o trabalho está sendo feito no gás pela massa, e se  $P_1A + mg < P_2A$ , então o gás realiza trabalho sobre a massa.

Figura 7.1 – Para um processo reversível em uma caixa fechada e isolada, o trabalho realizado ao levantar o peso será igual à mudança na energia interna,  $\Delta U_{SVN} = -\Delta W_{livre}$



Fonte: Acervo autoral.

Temos que a primeira lei da Termodinamica é escrita por:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (7.12)$$

onde  $\Delta U$  é a mudança na energia interna total do gás,  $\Delta Q$  é o fluxo de calor através das paredes. nesse sistema,  $\Delta W$  pode ser definido como a junção do trabalho mecânico devido à mudança no tamanho da caixa ( $\int PdV$ ), e do trabalho feito pelo gás ao levantar o peso ( $\Delta W_{livre}$ ) portanto, podemos escrever a variação de trabalho desse sistema da seguinte forma:

$$\Delta W = \int PdV + \Delta W_{livre} \quad (7.13)$$

também temos que, para o processo da figura 7.1, onde não possui variação de calor,  $\Delta Q = 0$ , o volume interno da caixa não varia,  $\Delta V = 0$ , e não possui variação química com sua vizinhança,  $\Delta N_j = 0$  portanto :

$$[\Delta U]_{SVN_j} = -\Delta W_{livre}. \quad (7.14)$$

**Conclui-se então que, para um processo reversível com entropia, volume e número de matéria constantes, nós podemos armazenar trabalho na forma de energia interna e podemos recuperá-lo completamente. Sobre essas condições, a Energia Interna se comporta como um potencial termodinâmico.**

Para um processo espontâneo, onde temos que o trabalho só pode ser realizado ao possuímos um sistema com a entropia, volume e número de matéria constantes se permitirmos que calor vaze pelas paredes, portanto, a combinação da primeira e segunda lei da termodinâmica para um processo espontâneo toma a seguinte forma::

$$\int dU = \Delta U < \int TdS - \int PdV + \sum_j \int \mu'_j dN_j - \Delta W_{livre} \quad (7.15)$$

onde as integrais são feitas ao longo de um caminho reversível entre estados inicial e final

e não ao longo do caminho espontâneo real. Podemos realizar trabalho no gás espontaneamente permitindo que a massa caia muito rapidamente, então, parte do trabalho é utilizada para agitar o gás. Para que o processo ocorra a entropia constante, algum calor deve vaziar para fora,  $\Delta Q < \int TdS = 0$ , portanto para um processo espontâneo:

$$[\Delta U]_{SVN_j} < -\Delta W_{livre} \quad (7.16)$$

Nem todo trabalho é convertido em energia interna recuperável, parte dele é desperdiçada ao agitar o gás (note que para esse processo a entropia do universo aumentou, já que calor foi adicionado à vizinhança).

## 7.2 Entalpia (H)

A energia interna é o potencial conveniente para processos realizados a entropia (S), volume (V) e número de matéria (N) constantes. No entanto, muitas vezes desejamos estudar a termodinâmica de processos que ocorrem a entropia (S), pressão (P) e número de matéria (N) constantes. Então, é mais conveniente usar a entalpia  $H=H(S, N, P)$  é útil para sistemas termicamente isolados e fechados, mas mecanicamente acoplados ao mundo exterior. Ela é obtida adicionando à energia interna uma energia adicional devido ao acoplamento mecânico, ou seja:

$$H = U + PV. \quad (7.17)$$

Pela relação de Euler descrita na equação 5.9 temos que a entalpia pode ser também escrita da seguinte forma:

$$H = U + PV = TS + \sum_j \mu'_j N_j, \quad (7.18)$$

como a entalpia de um sistema é uma função definida pelas variáveis extensivas de entropia, pressão e número de partícula, sua diferencial também pode ser definida através das derivadas parciais em relação às suas variáveis. Portanto, a diferencial da Entalpia, definimos por:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{NP} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{SP} dN + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{SN} dP \quad (7.19)$$

Em paralelo, ao diferenciarmos a entalpia descrita pela equação 7.18 temos que:

$$dH = TdS + SdT + \mu dN + Nd\mu \quad (7.20)$$

pela relação de Euler e Gibbs-Duhein dada pela equação 5.10 temos que:

$$SdT + Nd\mu = VdP \quad (7.21)$$

substituindo-se 7.21 na equação 7.20, obtemos:

$$dH = TdS + \mu dN + VdP \quad (7.22)$$

agora analisando as equações 7.19 e 7.22 obteremos as seguintes relações:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{NP} = T, \quad (7.23)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{SP} = \mu, \quad (7.24)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{SN} = V \quad (7.25)$$

Como  $dH$  é uma diferencial exata, podemos encontrar as relações entre as derivadas de suas variáveis extensivas, S,P,N. Encontrando as seguintes relações:

$$\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{SP}\right]_{NP} = \left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{NP}\right]_{SP} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{NP} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{SP} \quad (7.26)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{SN}\right]_{NP} = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{NP}\right]_{NS} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{NP} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{NS} \quad (7.27)$$

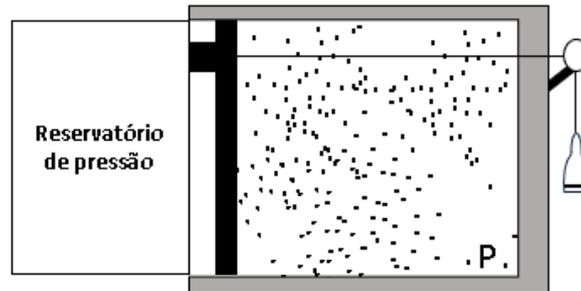
$$\left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{SN}\right]_{SP} = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{PS}\right]_{NS} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{SP} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{NS} \quad (7.28)$$

Estas relações são consideradas as relações de Maxwell que caracterizam a entalpia de um sistema.

### 7.2.1 Aplicação da Entalpia como potencial termodinâmico

Para um sistema PVT como o expresso na figura 7.2, a entalpia é um potencial termodinâmico, pelo fato do sistema ser isolado termicamente, teremos que a variação de entropia é nula, indicando que a entropia esteja constante ( $dS=0$ ). Pelo fato de ser fechado, não possui nenhum tipo de matéria entrando ou saindo ( $dN_j=0$ ). Por estar ligado a um reservatório de pressão, a pressão interna do sistema será sempre P, não indicando nenhum tipo de variação ( $dP=0$ )

Figura 7.2 – Um sistema PVT fechado e isolado termicamente, em contato com um reservatório de pressão



Fonte: Acervo autoral.

De forma análoga, a forma que a entalpia é aplicável como potencial termodinâmico é semelhante à energia interna, exceto que agora permitiremos que a variável extensiva de volume mude e mantenha o sistema com pressão constante. Encontramos então que a variação da entalpia para esse sistema é  $\Delta H \leq \int TdS + \int VdP + \sum_j \int \mu'_j dN_j - \Delta W_{livre}$ , onde a igualdade vale para um processo reversível e a desigualdade vale para um processo espontâneo.

**Portanto, concluímos que, para um processo reversível em constante S, P e  $N_j$ , o trabalho pode ser armazenado como entalpia e pode ser recuperado completamente,**

$$[\Delta H]_{SPN_j} \leq -(\Delta W)_{livre}, \quad (7.29)$$

Se um processo ocorre na constante S, P e  $N_j$  em que nenhum trabalho é feito no sistema, ou pelo sistema, tem-se então

$$[\Delta H]_{SPN_j} \leq 0, \quad (7.30)$$

como o estado de equilíbrio não pode mudar espontaneamente, descobrimos que o estado de equilíbrio em S, P e  $N_j$  fixos é um estado de entalpia mínima.

### 7.3 Energia livre de Helmholtz (F)

Para os processos realizados a volume (V), número de matéria (N) e temperaturas (T) constantes, a energia livre de Helmholtz corresponde a um potencial termodinâmico. A energia livre de Helmholtz  $F=F(V, N, T)$  é útil para sistemas fechados e termicamente acoplados ao mundo exterior, mas estão mecanicamente isolados (mantidos em constante volume). Obtemos a energia livre de Helmholtz a partir da energia interna adicionando

um termo devido ao acoplamento térmico:

$$F = U - TS \quad (7.31)$$

pela relação de Euler descrita na equação 5.9 temos que a energia livre de Helmholtz pode ser também escrita da seguinte forma:

$$F = U - TS = PV - \sum_j \mu'_j N_j \quad (7.32)$$

como a energia livre de Helmholtz de um sistema é uma função definida pelas variáveis de volume, numero de matéria e temperatura, sua diferencial também pode ser definida através das derivadas parciais em relação a suas variáveis. Portanto, a diferencial da energia livre de Helmholtz, definimos por:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{VT} dN + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{VN} dT \quad (7.33)$$

Em paralelo, ao diferenciarmos a energia livre de Helmholtz descrita pela equação 7.32 temos que:

$$dF = -PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu \quad (7.34)$$

pela relação de Euler e Gibbs-Duhein dada pela equação 5.10 podemos ver que:

$$-VdP + Nd\mu = -SdT \quad (7.35)$$

substituindo-se 7.35 na diferencial da Energia Livre de Helmholtz descrita pela equação 7.34 obtém-se que:

$$dF = -PdV + \mu dN - SdT \quad (7.36)$$

agora, analisando as equações 7.36 e 7.33 obteremos as seguintes relações:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} = -P, \quad (7.37)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{VT} = \mu, \quad (7.38)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{VN} = -S \quad (7.39)$$

Como  $df$  é uma diferencial exata, podemos encontrar as relações entre as derivadas de suas variáveis extensivas,  $V, N, T$ . Encontrando as seguintes relações:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{VT} \right]_{NT} = \left[ \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} \right]_{VT} \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{NT} = - \left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_{VT} \quad (7.40)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{VN} \right]_{NT} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} \right]_{VN} \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{NT} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{VN} \quad (7.41)$$

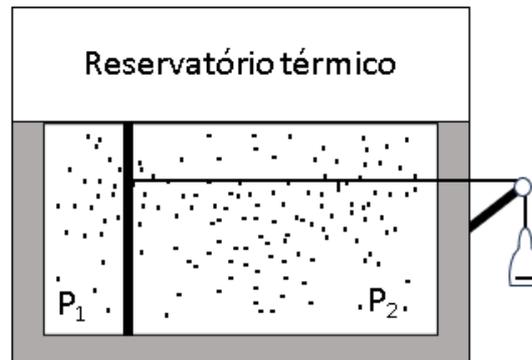
$$\left[ \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{VN} \right]_{VT} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{VT} \right]_{NT} \Rightarrow - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{VT} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{VN} \quad (7.42)$$

Estas relações são consideradas as relações de Maxwell que caracterizam a Energia Livre de Helmholtz de um sistema.

### 7.3.1 Aplicação da Energia livre de Helmholtz como potencial termodinâmico

Para um sistema PVT como o expresso na figura 7.3, a energia livre de Helmholtz é um potencial termodinâmico, pelo fato do sistema ser estar ligado a um reservatório térmico, teremos que a variação de temperatura é nula, indicando que a temperatura esteja constante ( $dT=0$ ). Pelo fato de ser fechado, não possui nenhum tipo de matéria entrando ou saindo ( $dN_j=0$ ). Por ter dois tipos diferentes de pressão interna no sistema, na forma que  $P_1$  aumenta  $P_2$  diminui, evitando que haja qualquer alteração no volume total do sistema ( $dV=0$ )

Figura 7.3 – Um sistema PVT fechado com um pistão interno móvel, em contato com um reservatório térmico



Fonte: Acervo autoral.

Para uma mudança no estado termodinâmico do sistema, a mudança na energia livre de Helmholtz pode ser escrita  $\Delta F \leq - \int SdT - \int PdV + \sum_j \int \mu'_j dN_j - \Delta W_{livre}$ , onde a desigualdade vale para processos espontâneos e a igualdade vale para processos reversíveis

**Portanto concluímos que, para um processo reversível em constante T, V e  $N_j$ , o trabalho pode ser armazenado como entalpia e pode ser recuperado completamente,**

$$[\Delta F]_{TVN_j} \leq -(\Delta W)_{livre}, \quad (7.43)$$

Se um processo ocorre na constante T, V e N em que nenhum trabalho é feito no ou

pelo sistema, tem-se então

$$[\Delta F]_{TVN_J} \leq 0, \quad (7.44)$$

como o estado de equilíbrio não pode mudar espontaneamente, descobrimos que o estado de equilíbrio em T, V e N fixos é um estado de energia livre de Helmholtz mínima.

#### 7.4 Energia livre de Gibbs (G)

Para processos realizados a pressão (P), temperatura (T), e numero de matérias (N) constantes, a energia livre de Gibbs corresponde ao potencial termodinâmico. Tal processo está acoplado termicamente e mecanicamente ao mundo exterior. Obtemos a energia livre de Gibbs  $G = G(N, T, P)$  a partir da energia interna, adicionando termos devido ao acoplamento térmico e mecânico.

$$G = U - TS + PV \quad (7.45)$$

se substituirmos a Energia Livre de Helmholtz dada pela equação 7.31 na equação 7.45 temos que a Energia Livre de Gibbs pode ser definida por:

$$G = F + PV \quad (7.46)$$

como a energia livre de Gibbs de um sistema é uma função definida pelas variáveis extensivas de pressão, número de matéria e temperatura, sua diferencial também pode ser definida através das derivadas parciais em relação a suas variáveis. Portanto, a diferencial da energia livre de Gibbs, definimos por:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{TP} dN + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{PN} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{TN} dP \quad (7.47)$$

Em paralelo, ao diferenciarmos a energia livre de Gibbs descrita pela equação 7.46 temos que:

$$dG = dF + VdP + PdV \quad (7.48)$$

Antes, descrevemos a diferencial da energia livre de Helmholtz através da equação 7.36, se substituimos ela na equação 7.48, temos:

$$dG = \mu dN - SdT + VdP \quad (7.49)$$

agora analisando as equações 7.47 e 7.49 obteremos as seguintes relações:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{TP} = \mu; \quad (7.50)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{PN} = -S; \quad (7.51)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{TN} = V \quad (7.52)$$

Como  $dG$  é uma diferencial exata, podemos encontrar as relações entre as derivadas de suas variáveis  $P$ ,  $N$ ,  $T$ . Encontrando as seguintes relações:

$$\left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{PN}\right]_{TP} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{TP}\right]_{PN} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{TP} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{PN}; \quad (7.53)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{NT}\right]_{TP} = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{TP}\right]_{NT} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{TP} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{NT}; \quad (7.54)$$

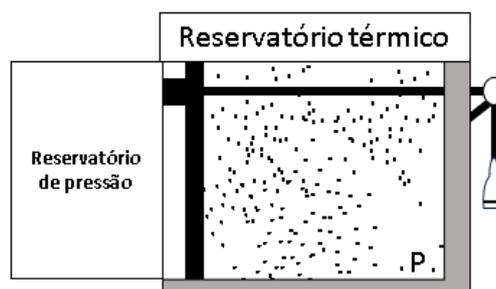
$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{NT}\right]_{PN} = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{PN}\right]_{NT} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{PN} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{NT}. \quad (7.55)$$

Estas relações são consideradas as relações de Maxwell que caracterizam a energia livre de Gibbs de um sistema.

#### 7.4.1 Aplicação da energia livre de Gibbs como potencial termodinâmico

Para um sistema PVT como o expresso na figura 7.4, a energia livre de Gibbs é um potencial termodinâmico. Pelo fato do sistema estar ligado a um reservatório térmico, teremos que a variação de temperatura é nula, indicando que a temperatura esteja constante ( $dT=0$ ). Pelo fato de ser fechado, não possui nenhum tipo de matéria entrando ou saindo ( $dN_j=0$ ). Por estar ligado a um reservatório de pressão, a pressão interna do sistema será sempre  $P$ , não indicando nenhum tipo de variação ( $dP=0$ )

Figura 7.4 – Um sistema PVT fechado com um pistão interno móvel, em contato com um reservatório térmico



Fonte: Acervo autoral.

Para uma mudança no estado termodinâmico do sistema, a mudança na energia livre de Gibbs pode ser escrita  $\Delta G \leq -\int SdT + \int VdP + \sum_j \int \mu'_j dN_j - \Delta W_{livre}$ , onde a desigualdade vale para processos espontâneos e a igualdade vale para processos reversíveis.

**Portanto, concluímos que, para um processo reversível em constante  $T$ ,  $P$  e  $N_j$ , o trabalho pode ser armazenado como energia livre de Gibbs e pode ser**

recuperado completamente,

$$[\Delta G]_{TPN_j} \leq -(\Delta W)_{\text{livre}}, \quad (7.56)$$

Se um processo ocorre na constante T, P e  $N_j$  em que nenhum trabalho é feito no sistema, ou pelo sistema, tem-se então

$$[\Delta G]_{TPN_j} \leq 0, \quad (7.57)$$

como o estado de equilíbrio não pode mudar espontaneamente, descobrimos que o estado de equilíbrio em T, P e  $N_j$  fixos é um estado de energia livre de Gibbs mínima.

## 8 CAPACIDADE CALORÍFICA

A capacidade calorífica, ou capacidade térmica, representada por  $C$ , é uma forma de quantificar o calor requerido para elevar a temperatura de um sistema em um valor específico. Normalmente, é expressa como a derivada, ou seja,  $C = \frac{dQ}{dT}$ . Ao avaliarmos a capacidade calorífica, tivemos em vista manter constantes todas as variáveis independentes, exceto a temperatura (NUSSENZVEIG, Moysés H. 2018).

Existem tantas capacidades caloríficas diferentes quanto combinações de variáveis independentes, e cada uma delas contém informações diferentes sobre o sistema, portanto iremos determinar a capacidade calorífica na constante  $V$  e  $N_j$ ,  $C_{VN_j}$  e derivaremos a capacidade térmica na constante  $P$  e  $N_j$ ,  $C_{PN_j}$ .

Primeiramente, da primeira lei e depois da definição da entropia pode-se obter uma expressão de  $C_{VN_j}$ , para isto, devemos supor que  $V$ ,  $T$  e  $N_j$  são variáveis independentes. Então a primeira lei pode ser escrita

$$\dot{d}Q = dU + \dot{d}W = dU + PdV - \sum_j \mu'_j dN_j, \quad (8.1)$$

onde  $dU$  é definido na equação 7.2, tendo o termo  $\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{VN_j} dS \right]$  substituído por  $\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN_j} dT \right]$  por serem expressadas conjuntamente, logo

$$\dot{d}Q = dU + PdV - \sum_j \mu_j dN_j = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN_j} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{TN_j} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{VT} dN_j + PdV - \sum_j \mu'_j dN_j, \quad (8.2)$$

organizando a equação 8.2, teremos a seguinte igualdade

$$\dot{d}Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN_j} dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{TN_j} + P \right] dV + \sum_j \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{VT} - \mu'_j \right] dN_j. \quad (8.3)$$

Como deseja-se achar  $C_{VN_j}$ , tem-se que definir qual a função de calor com volume e quantidade de matéria constantes (portanto,  $dV=0$  e  $dN_j=0$ ) substituindo  $dV$  e  $dN_j$  na equação 8.3, teremos então que

$$[\dot{d}Q]_{VN_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN_j} dT = C_{VN_j} dT \Rightarrow C_{VN_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN_j}. \quad (8.4)$$

Em outros casos  $C_{VN_j}$  poderá ser expresso de diversas formas, como por exemplo o livro de Germán Lugones, que expressa  $C_{VN_j}$  como

$$C_{VN_j} = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{VN_j} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{VN_j}, \quad (8.5)$$

Para determinarmos  $C_{Pn}$ , teremos que determinar  $dV$ , onde  $V = V(T, P, N_j)$ , portanto,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{PN_j} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{TN_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{PT} dN_j, \quad (8.6)$$

Vamos definir  $dS$ , onde  $S = S(V, T, N_j)$  sendo que  $T$ ,  $V$  e  $N_j$  sejam independentes. Para um processo reversível, obtemos

$$dQ = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN_j} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN_j} dV + \sum_j T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{VT} dN_j, \quad (8.7)$$

aplicando  $dV$  da equação 8.6 e substituindo o termo que corresponde a  $C_{VN_j}$  da equação 8.5 na equação 8.7, tem-se então que

$$dQ = C_{VN_j} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN_j} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{PN_j} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{TN_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{PT} dN_j \right] + \sum_j T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{VT} dN_j, \quad (8.8)$$

reorganizando os termos da equação 8.8, temos que

$$dQ = \left[ C_{VN_j} + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN_j} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{PN_j} \right] dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN_j} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{TN_j} dP + \sum_j \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN_j} \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{PT} + T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{VT} \right] dN_j, \quad (8.9)$$

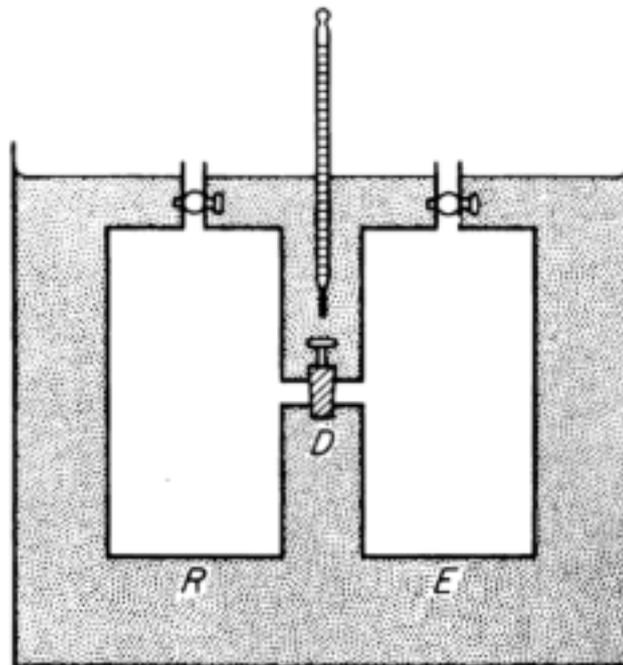
Como deseja-se achar  $C_{PN_j}$ , tem-se que definir qual a função de calor com pressão e quantidade de matéria constantes (portanto,  $dP=0$  e  $dN_j=0$ ) substituindo  $dP$  e  $dN_j$  na equação 8.9, teremos então que

$$C_{PN_j} = C_{VN_j} + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN_j} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{PN_j}. \quad (8.10)$$

## 9 EFEITO JOULE: EXPANSÃO LIVRE

Considere um gás que está inicialmente confinado em um reservatório R com volume inicial  $V_i$ , possuindo uma pressão inicial  $P_i$  e temperatura inicial  $T_i$ , ligado a outro reservatório previamente em estado de vácuo E por um orifício de  $\frac{1}{8}$  pol de diâmetro fechado por uma torneira D descrito pela figura 9.1, onde ambos estão imersos a um reservatório de água cuja temperatura foi medida por um termômetro delicado.

Figura 9.1 – Experimento de Joule



Fonte: Walter John Moore (1976).

Ao abrir-se a torneira, o gás que inicialmente estava confinado no reservatório R expandiu-se e tomou conta do reservatório E. Após o gás estabilizar, Joule fez novamente a medição da temperatura da água em volta dos reservatórios, medição esta na qual percebeu que, neste processo, não houve uma variação mensurável de temperatura no sistema. Por isso, ele concluiu que ao deixar um gás se expanda sem desenvolver trabalho externo, sua temperatura permanece constante (MOORE, Walter John 1976).

Pelo fato de ser um processo de expansão livre, nenhum trabalho será realizado, logo  $\Delta W=0$ , além disso, devido ao isolamento dos reservatórios R e E, nenhum calor será adicionado, tendo  $\Delta Q=0$ . Assim, a partir da primeira lei da termodinâmica equação 3.1, temos que a energia interna deve permanecer constante,  $\Delta U=0$ , durante o processo.

Durante a expansão, como a energia interna permanece constante ( $dU=0$ ) e o número de matéria não muda ( $dN_j=0$ ). Portanto, as energias internas dos estados iniciais e finais e o número de matéria devem ser iguais, e para nosso caminho reversível imaginário,

podemos escrever:

$$[dU]_n = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V_n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} dV = 0 \quad (9.1)$$

onde  $N$  é o número de mols do gás, a partir da equação 9.1, podemos rescrever a seguinte igualdade:

$$dT = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V_n}} dV \quad (9.2)$$

Temos que utilizando regra da cadeia na seguinte igualdade, obtemos:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{T_n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V_n} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U_n} = -1 \Rightarrow -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{T_n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V_n}} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U_n}, \quad (9.3)$$

resultando em

$$-\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V_n}} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U_n}. \quad (9.4)$$

Pode-se reduzir mais ainda a equação 9.4, pois temos que o denominador desta equação é um termo bastante conhecido da termodinâmica como capacidade calorífica de um gás a volume constante ou  $C_{Vn}$  (equação 8.5), logo, a equação 9.4 resume-se em

$$-\frac{1}{C_{Vn}} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U_n}, \quad (9.5)$$

onde temos que a quantidade  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U_n}$  é denominado como o coeficiente Joule da termodinâmica, esse coeficiente é necessário para determinarmos o quanto a temperatura de um gás varia conforme se expande ou se comprime em um sistema fechado e com energia interna constante, deste modo, podemos descrever o coeficiente Joule para diversos gases.

### 9.1 Coeficiente Joule do gás ideal

Para sabermos o coeficiente joule do gás ideal temos primeiro que determinar qual o valor de  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n}$ , para isso, temos que usar a seguinte identidade:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_n} = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} + P \right] \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_n} - P \quad (9.6)$$

com  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n}$  definido, temos que achar  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_n}$ , onde sabemos que a equação de estado gás ideal é definida na equação 4.1, portanto encontramos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_n} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V} \right) \right]_{V_n} = \frac{nR}{V} \quad (9.7)$$

agora substituindo 9.7 em 9.6 obtemos que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} = \frac{nRT}{V} - \left( \frac{nRT}{V} \right) = 0 \quad (9.8)$$

pois por definição  $\frac{nRT}{V} = P$ , logo temos que  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} = 0$ , portanto o coeficiente Joule do gás ideal é nulo, pois aplicando-se 9.8 na equação 9.5, significa que  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U_n} = 0$ , que pode-se concluir que a temperatura do gás ideal não se altera durante o processo de expansão livre.

## 9.2 Coeficiente Joule do gás de Van der Waals

Para calcularmos o coeficiente Joule do gás de Van der Waals, primeiro temos que determinar  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n}$ , que pode ser descrito através da equação 9.6, temos que determinar agora  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_n}$ , onde sabemos que a equação de estado do gás de Van der Waals é definida pela equação 4.3, portanto encontramos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_n} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)\right]_{V_n} = \frac{nR}{V-nb} \quad (9.9)$$

agora substituindo-se 9.9 em 9.6 temos que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} = \frac{nRT}{V-nb} - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2} \quad (9.10)$$

Para este caso, haverá uma mudança na energia interna devido às interações à medida que o volume varia a temperatura constante.

Para obter o coeficiente Joule, devemos também encontrar a capacidade térmica do gás van der Waals, para isto, se negligenciarmos os graus internos de liberdade, podemos escrever  $C_{VN}$  do gás de Van der Waals como a capacidade térmica do gás ideal monoatômico, portanto  $C_{VN} = \frac{3}{2}nR$ , substituindo  $C_{VN}$  e  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n}$  encontrado pela equação 9.10 na equação 9.5 teremos então que o coeficiente Joule para um gás de van der Waals torna-se

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U_n} = -\frac{1}{\frac{3}{2}nR} \frac{an^2}{V^2} = -\frac{2}{3} \frac{an}{RV^2}. \quad (9.11)$$

Ao substituir a o coeficiente encontrado na equação 9.11 aplicando na equação 9.2 e integrando entre os estados inicial e final, encontramos

$$\int_{T_i}^{T_f} dT = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{2}{3} \frac{an}{RV^2} dV \Rightarrow T_f - T_i = \frac{2}{3} \frac{an}{R} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right), \quad (9.12)$$

se simplificarmos ambos os lados pela temperatura inicial  $T_i$ , teremos um novo termo denominado de variação fracionária de temperatura  $\bar{\Delta T}$ , onde

$$\frac{T_f - T_i}{T_i} = \bar{\Delta T} = \frac{2}{3} \frac{an}{RT_i} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right). \quad (9.13)$$

Pode-se deduzir que pra um volume  $V_f > V_i$  a temperatura tende a sempre diminuir.

## 10 EFEITO JOULE-KELVIN

O efeito Joule-Kelvin, também conhecido como efeito Joule-Thomson, é a base para muitos dispositivos de refrigeração e condicionamento de ar, onde um gás é forçado a se expandir rapidamente, resfriando no processo. No entanto, é importante notar que nem todos os gases exibem um resfriamento durante a expansão; para alguns gases, a temperatura pode realmente aumentar.

O efeito Joule-Kelvin é um princípio fundamental na termodinâmica que descreve a mudança de temperatura de um gás quando ele é forçado a passar por uma válvula ou algum outro tipo de restrição, sem a ocorrência de transferência de calor com o ambiente, como, por exemplo, o processo ocorrido na figura 10.1, onde inicialmente temos um gás com pressão  $P_i$ , volume  $V_i$  e temperatura  $T_i$  é forçado por um plugue poroso para outra câmara, mantido com uma pressão final menor que a inicial ( $P_f < P_i$ ).

Figura 10.1 – Efeito Joule-Kelvin onde o gás sofre um estrangulamento ao passar pelo tampão poroso

(a) o gás encontra-se em seu estado inicial, antes do processo de estrangulamento (b) o gás encontra-se em seu estado final, após o processo de estrangulamento



Fonte: Acervo autoral.

como as câmaras envolvidas no processo estão isoladas em relação ao meio externo, logo para esse processo  $\Delta Q = 0$ . E o trabalho para esse processo deve ser dividido em duas etapas: a primeira consiste em realizar trabalho mecânico sobre o gás para transferi-lo da câmara inicial para a câmara final, atravessando um meio poroso., onde chamaremos de  $W_i$ , ou seja,  $W_i$  pode ser escrito por:

$$W_i = \int_{V_i}^0 P_i dV = -P_i V_i \quad (10.1)$$

Pois estamos fazendo o volume da primeira câmara se reduzir a zero, e a segunda etapa seria quando realizamos trabalho mecânico sobre o gás para reverter o gás da câmara final para a câmara inicial passando pelo meio poroso, onde chamaremos de  $W_f$ , ou seja,  $W_f$  pode ser escrito por:

$$W_f = \int_0^{V_f} P_f dV = P_f V_f \quad (10.2)$$

Portanto temos que o trabalho total realizado no processo  $\Delta W$ , será igual a soma dos

trabalhos realizados nessa duas etapas, logo temos que:

$$\Delta W = W_i + W_f = \int_{V_i}^0 P_i dV + \int_0^{V_f} P_f dV = P_f V_f - P_i V_i \quad (10.3)$$

Temos o trabalho realizado no processo, podemos definir qual é a variação de energia interna  $\Delta U$  do sistema, pois como temos que  $\Delta Q = 0$ , pela primeira lei da termodinâmica nesse caso, tem-se que:

$$\Delta U = -\Delta W \Rightarrow \Delta U = P_i V_i - P_f V_f \quad (10.4)$$

podemos reescrever a equação 10.4 da seguinte forma:

$$U_f - U_i = P_i V_i - P_f V_f \Rightarrow U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i \quad (10.5)$$

Como se sabe que a entalpia é descrita por  $H=U+PV$ , logo podemos definir  $U_f + P_f V_f$  como o estado final de entalpia  $H_f$  e  $U_i + P_i V_i$  como o estado inicial de entalpia  $H_i$ , podemos escrever a equação 10.5 em termos da entalpia:

$$H_f = H_i, \quad (10.6)$$

Desta forma, pode-se perceber que após o processo de estrangulamento do gás, há uma conservação de entalpia no sistema, logo  $\Delta H$  desse processo é nulo. Assim, o processo de estrangulamento é aquele que ocorre em entalpia constante.

Como a entalpia permanece constante ( $dH=0$ ) e o número de partículas não muda ( $dN_j=0$ ). Portanto, as entalpias dos estados iniciais e finais e o número de partículas devem ser iguais, podemos escrever:

$$[dH]_n = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T_n} dP = 0. \quad (10.7)$$

Onde  $n$  é o número de mols do gás, a partir da equação 10.7, podemos rescrever a seguinte igualdade:

$$dT = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T_n}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_n}} dP \quad (10.8)$$

Temos que, utilizando a regra da cadeia na seguinte igualdade, obtemos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H_n} \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_{T_n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_n} = -1 \Rightarrow -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_{T_n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_n}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H_n}, \quad (10.9)$$

resultando em

$$-\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T_n}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_n}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H_n}. \quad (10.10)$$

Onde temos que a quantidade  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H_n}$  é denominado como o coeficiente Joule-Kelvin ( $\mu_{jk}$ )

ou Joule-Thompson ( $\mu_{jt}$ ) da termodinâmica, esse coeficiente é necessário para determinarmos o quanto a temperatura de um gás varia conforme ele se expande ou se comprime sem troca de calor com o ambiente (um processo adiabático). Em outras palavras, ele indica o comportamento térmico dos gases durante a expansão.

Em paralelo, assumiremos que para esses processos o número total de matéria permanece constante, ou seja

$$[dH]_n = TdS + VdP = 0, \quad (10.11)$$

Onde a equação 10.11 é a equação 7.22, porém, com  $dN=0$  e  $dH=0$ . Vemos que o aumento da entropia devido ao processo de estrangulamento é acompanhado por uma diminuição na pressão. Portanto, expandimos a entropia equação 6.4, temos

$$[dS]_n = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_n} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_n} dP, \quad (10.12)$$

substituindo  $dS_n$  da equação 10.12 na equação 10.11, temos a seguinte igualdade

$$[dH]_n = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_n} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_n} dP \right] + VdP = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_n} dT + \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_n} + V \right] dP = 0, \quad (10.13)$$

onde temos que o termo  $T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_n}$  é  $C_{P_n}$ , ou seja, a capacidade calorífica a pressão e número de mols constante, substituindo  $C_{P_n}$  na equação 10.13, temos que

$$[dH]_n = C_{P_n} dT + \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_n} + V \right] dP = 0, \quad (10.14)$$

podemos substituir o termo  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_n}$  da equação 10.14 por  $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_n}$  devido a relação encontrada na equação 7.55, portanto

$$[dH]_n = C_{P_n} dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_n} \right] dP = 0, \quad (10.15)$$

se isolarmos  $dT$ , teremos a seguinte igualdade

$$dT = \frac{1}{C_{P_n}} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_n} - V \right] dP. \quad (10.16)$$

Agora comparando as equações 10.8 e 10.16, teremos que

$$dT = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T_n}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_n}} dP = \frac{1}{C_{P_n}} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_n} - V \right] dP, \quad (10.17)$$

significando então que o coeficiente Joule-kelvin para este processo é dado por

$$\mu_{jk} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H_n} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T_n}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_n}} = \frac{1}{C_{P_n}} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_n} - V \right]. \quad (10.18)$$

## 10.1 Coeficiente Joule-Kelvin do gás ideal

Para definirmos o quanto a temperatura de um gás ideal varia no processo do estrangulamento, temos primeiro que definir qual seu volume, para isto podemos obtê-lo facilmente através da equação 4.1, onde temos que seu volume é

$$V = \frac{nRT}{P}, \quad (10.19)$$

em seguida, tomaremos sua derivada com respeito a temperatura mantendo pressão e número de mols constante

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Pn} = \frac{nR}{P} = \frac{V}{T}, \quad (10.20)$$

substituindo 10.20 em 10.18 tendo então que o coeficiente Joule-Kelvin do gás ideal é

$$\mu_{jk} = \frac{1}{C_{Pn}} \left[ T \left( \frac{V}{T} \right) - V \right] = 0, \quad (10.21)$$

portanto, como o coeficiente Joule-Kelvin do gás ideal é nulo, temos então que a temperatura do gás ideal não se altera conforme o processo de estrangulamento.

## 10.2 Coeficiente Joule-Kelvin do gás de Van der Waals

Para determinarmos o coeficiente Joule-kelvin do gás de Van der Waals é um processo meio complicado, pois para isso deveremos determinar  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Pn}$ , para isto deveremos derivar implicitamente a equação de estado mecânico do gás de Van de Waals dada na equação 4.3, primeiramente reorganizando a equação 4.3 teremos que

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (10.22)$$

derivando implicitamente teremos que

$$-\frac{2an^2}{V^3}(V - nb) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Vn} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Vn} \left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) = nR, \quad (10.23)$$

se observamos a equação 10.22, veremos que  $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) = \left(\frac{nRT}{V - nb}\right)$ , após isso podemos isolar  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Pn}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Pn} = \frac{nR}{\frac{nRT}{V - nb} - \frac{2an^2}{V^2} \left(\frac{V - nb}{V}\right)}, \quad (10.24)$$

como o volume molar  $v$  é o volume total dividido pelo número de mols, ou seja  $v = \frac{V}{n} \Rightarrow V = nv \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{1}{v}$ , logo  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Pn}$  será escrito da seguinte forma

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{Pn} = \frac{nR}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{v^2} \left(\frac{v-b}{v}\right)} = \frac{nR}{\frac{RTv - 2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2}{v(v-b)}} = \frac{nRv(v-b)}{RTv - 2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2}. \quad (10.25)$$

Agora, precisamos determinar a capacidade calorífica a pressão e número de mols constante  $C_{Pn}$  dado pela equação 8.10 ao substituirmos  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{Tn}$  por  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Vn}$  dada pela relação da equação 7.41, onde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Vn} = \frac{nR}{V - nb} = \frac{R}{v - b} \quad (10.26)$$

além do mais utilizaremos novamente  $C_{Vn} = \frac{3}{2}nR$  portanto

$$C_{Pn} = \frac{3}{2}nR + T \left(\frac{R}{v - b}\right) \left(\frac{nRv(v - b)}{RTv - 2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2}\right) = \frac{3}{2}nR + \frac{nR^2v^2T\left(\frac{v-b}{v}\right)}{Rv^2T\left(\frac{v-b}{v}\right) - 2av\left(\frac{v-b}{v}\right)^3}, \quad (10.27)$$

simplificando a fração da direita na equação 10.27 por  $v\left(\frac{v-b}{v}\right)$ , teremos que

$$C_{Pn} = \frac{3}{2}nR + \frac{nR^2vT}{RvT - 2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2} = \frac{\frac{5}{2}nR^2vT - 3anR\left(\frac{v-b}{v}\right)}{RvT - 2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2}, \quad (10.28)$$

substituindo 10.28 e 10.25 na equação 10.18, teremos que pro gás de Van der Waals

$$\mu_{jk} = \frac{RvT - 2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2}{\frac{5}{2}nR^2vT - 3anR\left(\frac{v-b}{v}\right)} \left[ T \frac{nRv(v - b)}{RTv - 2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2} - vn \right], \quad (10.29)$$

ao somarmos o lado direito da equação 10.29, simplificarmos por  $nvRT$ , teremos que

$$\mu_{jk} = \frac{1}{R} \left[ \frac{\frac{2a}{RT}\left(\frac{v-b}{v}\right)^2 - b}{\frac{5}{2} - \frac{3a}{RvT}\left(\frac{v-b}{v}\right)^2} \right]. \quad (10.30)$$

Para um gás em interação, como o gás de van der Waals, o coeficiente Joule-Kelvin pode mudar de sinal. Isso é mais fácil de ver se considerarmos baixas densidades para que  $RvT \gg a$  e  $v \gg b$ , onde teremos então que

$$\mu_{jk} \approx \frac{2}{5R} \left[ \frac{2a}{RT} - b \right]. \quad (10.31)$$

O que se pode inferir do coeficiente Joule-Kelvin do gás Van der Waals é que em baixas temperaturas,  $\mu_{jk}$  é sempre maior que 0 e os gases esfriam durante o processo de estrangulamento, enquanto em altas temperaturas,  $\mu_{jk}$  é sempre menor que 0 e os gases serão aquecidos durante o processo de estrangulamento. Por um lado, o gás se expande, o que dá origem ao resfriamento; por outro lado, o trabalho pode ser feito no gás ou pelo gás. Se  $P_i V_i > P_f V_f$ , então o trabalho líquido é feito no gás causando o aquecimento, se  $P_i V_i < P_f V_f$ , então o trabalho líquido é feito pelo gás, causando o esfriamento do gás (REICHL, Linda E. 1997).

### 10.3 Temperatura de inversão

Para determinarmos a temperatura de inversão, teremos que analisar a partir de qual valor o coeficiente Joule-Kelvin atinge o ponto crítico assumindo o valor nulo, como por exemplo, para o gás ideal terá valor nulo quando

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_n} = \frac{V}{T}. \quad (10.32)$$

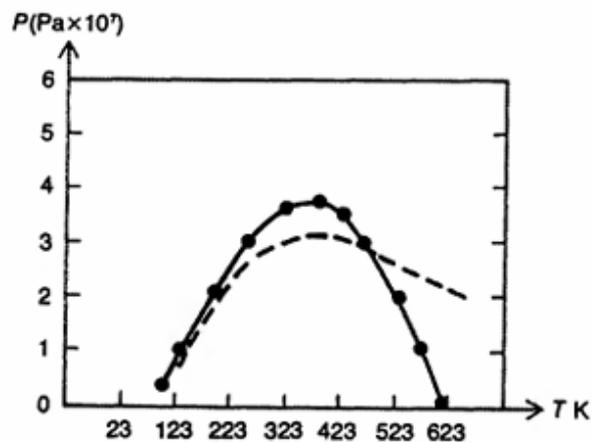
Portanto, para o gás de Van der Waals, teremos que, para

$$\frac{2a}{RT} \left(\frac{v-b}{v}\right)^2 = b, \quad (10.33)$$

teremos o coeficiente Joule-Kelvin do gás de Van der Waals nulo, portanto atingirá a temperatura de inversão neste estado.

A curva de inversão prevista pela equação de Van der Waals tem a forma de uma parábola com um máximo em  $T^{\text{VW}}_{\text{máxima}} = \frac{8a}{9bR}$ . Na Figura 10.2, foram traçadas as curvas de Van der Waals e de inversão experimental para o gás de nitrogênio  $N_2$ . A equação de Van der Waals prevê uma curva de inversão que fica abaixo da curva experimental, mas qualitativamente tem a forma correta.

Figura 10.2 – Gráfico da temperatura de inversão versus pressão para o coeficiente Joule-Kelvin do gás de nitrogênio.



Fonte: Linda Reichl (1997).

Para nitrogênio em  $P=10^5$  Pa,  $\mu_{jk} = 1,37 \times 10^{-7}$  (K/Pa) em  $T = 573$ K,  $\mu_{jk} = 1,27 \times 10^{-6}$  (K/Pa), em  $T = 373$ K,  $\mu_{jk} = 6,40 \times 10^{-6}$  (K/Pa), em  $T=173$ K e  $\mu_{jk} = 2,36 \times 10^{-5}$  (K/Pa) em  $T = 93$ K (REICHL, Linda 1997).

## 11 ENTROPIA DE MISTURA E O PARADOXO DE GIBBS

A entropia de mistura é um conceito da termodinâmica que se refere ao aumento da entropia quando duas ou mais substâncias diferentes são misturadas. Basicamente, entropia é uma medida da desordem ou aleatoriedade de um sistema.

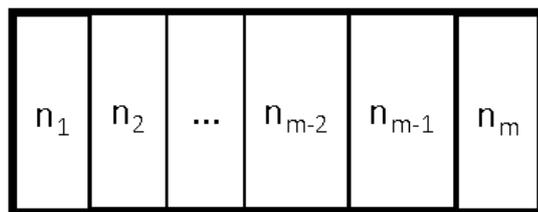
Quando dois gases ideais diferentes são misturados, a entropia do sistema aumenta porque a mistura resulta em uma distribuição mais desordenada das partículas. Este aumento na entropia é uma manifestação do segundo princípio da termodinâmica, que afirma que a entropia de um sistema isolado sempre tende a aumentar ao longo do tempo.

Como, por exemplo, consideremos o gás ideal monoatômico como referência, temos que a energia livre de Gibbs em termo da temperatura, pressão e número de mols do gás ideal monoatômico é

$$G(T, P, n) = -nRT \ln \left[ \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P} \right] + G^{(0)}, \quad (11.1)$$

Onde  $G^{(0)}$  é uma constante. Consideraremos primeiro um reservatório mantido na temperatura  $T$  e na pressão  $P$  particionada em  $m$  compartimentos, e supomos que o compartimento 1 contenha  $n_1$  mols de átomos do tipo  $A_1$  à pressão  $P$  e à temperatura  $T$ ; o compartimento 2 contenha  $n_2$  mols de átomos do tipo  $A_2$  à pressão  $P$  e temperatura  $T$ ; e assim por diante. Os compartimentos são separados por paredes que podem transmitir calor e energia mecânica, de modo que a pressão e a temperatura são homogêneas em todo o sistema.

Figura 11.1 – Sistema dividido em  $m$  compartimentos inicialmente isolados entre si



Fonte: Acervo do autor.

Inicialmente, temos que a energia livre de Gibbs do sistema é a soma das energias livres de cada compartimento e pode ser escrita da seguinte forma

$$G_I(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) = - \sum_{j=1}^m n_j RT \ln \left[ \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P} \right] + G_I^{(0)}, \quad (11.2)$$

onde  $G_I^{(0)}$  é uma constante. Após isso, retira-se o isolamento entre os  $m$  subsistemas, permitindo que haja interação entre os mesmos. Observa-se então que a energia livre de

Gibbs final será:

$$G_F(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) = - \sum_{j=1}^m n_j RT \ln \left[ \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P_j} \right] + G_F^{(0)}, \quad (11.3)$$

onde  $G_F^{(0)}$  é uma constante. Agora iremos encontrar a variação de entropia no processo, para isto, teremos que utilizar a relação entre a entropia e a energia livre de Gibbs na equação 7.51, logo para o estado inicial teremos entropia

$$S_I = - \left( \frac{\partial G_I}{\partial T} \right)_{P, n_j}, \quad (11.4)$$

e para o estado final teremos entropia igual a

$$S_F = - \left( \frac{\partial G_F}{\partial T} \right)_{P, n_j}, \quad (11.5)$$

portanto a variação de entropia no processo de mistura é

$$\Delta S_{mistura} = S_F - S_I = - \left( \frac{\partial G_F}{\partial T} \right)_{P, n_j} - \left[ - \left( \frac{\partial G_I}{\partial T} \right)_{P, n_j} \right] = - \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_{P, n_j}, \quad (11.6)$$

onde  $\Delta G$  é

$$\Delta G = G_F - G_I = - \left\{ \sum_{j=1}^m n_j RT \ln \left[ \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P_j} \right] - \sum_{j=1}^m n_j RT \ln \left[ \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P} \right] + G_F^{(0)} - G_I^{(0)} \right\}, \quad (11.7)$$

podendo ser simplificado da seguinte forma

$$\Delta G = - \sum_{j=1}^m n_j RT \left\{ \ln \left[ \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P_j} \right] - \ln \left[ \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P} \right] \right\} + G_F^{(0)} - G_I^{(0)}, \quad (11.8)$$

pela propriedade do quociente do ln, temos que  $\ln(a) - \ln(b) = \ln\left(\frac{a}{b}\right)$ , portanto, a equação 11.8 pode ser resumida em

$$\Delta G = - \sum_{j=1}^m n_j RT \left[ \ln \left( \frac{\frac{T^{\frac{5}{2}}}{P_j}}{\frac{T^{\frac{5}{2}}}{P}} \right) + G_F^{(0)} - G_I^{(0)} \right] = - \sum_{j=1}^m n_j RT \left[ \ln \left( \frac{P}{P_j} \right) \right] + G_F^{(0)} - G_I^{(0)}, \quad (11.9)$$

pela propriedade do inverso do ln, temos que  $-\ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln\left(\frac{b}{a}\right)$ , portanto, a equação 11.9 pode ser mais uma vez reduzida em

$$\Delta G = \sum_{j=1}^m n_j RT \left[ \ln \left( \frac{P_j}{P} \right) \right] + G_F^{(0)} - G_I^{(0)} = \sum_{j=1}^m n_j RT [\ln(x_j)] + G_F^{(0)} - G_I^{(0)}, \quad (11.10)$$

onde  $x_j$  corresponde a fração molar de átomos do tipo  $A_j$  sendo definido da seguinte forma

$$x_j = \frac{P_j}{P} = \frac{n_j}{\sum_{j=1}^m n_j}. \quad (11.11)$$

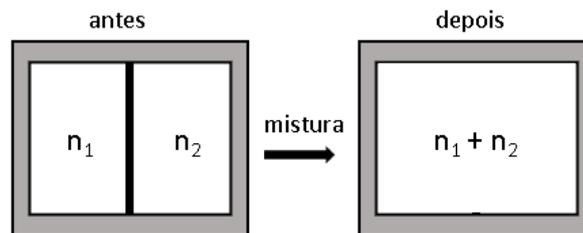
Agora, substituindo 11.10 em 11.6 teremos que

$$\Delta S_{mistura} = - \sum_{j=1}^m n_j R \ln(x_j), \quad (11.12)$$

**primeira conclusão:** era esperado intuitivamente que na mistura do gás não houvesse variação de entropia, porém foi demonstrado o oposto.

Vamos considerar um caso particular ocorrido na figura 11.2, como sendo a mistura de dois gases:

Figura 11.2 – dois gases inicialmente isolados entre si se misturando após a retirada dos vínculos

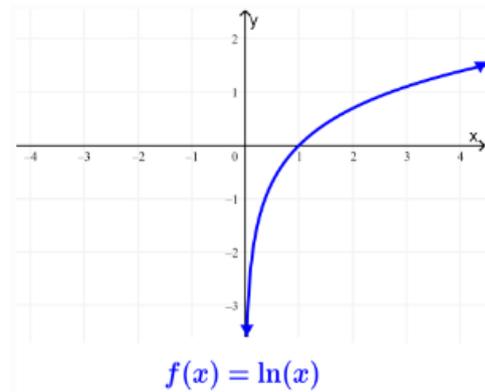


Fonte: Acervo autoral.

Suponha que  $n_1 = n_2 = n$ , portanto, para o primeiro gás teremos então que  $x_1 = \frac{n}{2n} = \frac{1}{2}$ , logo,  $\Delta S_1 = -nR \ln\left(\frac{1}{2}\right)$  para o segundo gás teremos então que  $x_2 = \frac{n}{2n} = \frac{1}{2}$ , logo,  $\Delta S_2 = -nR \ln\left(\frac{1}{2}\right)$ , o que significa que

$$\Delta S_{mistura} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -nR \ln\left(\frac{1}{2}\right) - nR \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -2nR \ln\left(\frac{1}{2}\right). \quad (11.13)$$

Por propriedade do logaritmo natural, teremos que para  $\ln(x)$ , com  $0 < x < 1$ , só poderão ser obtidos valores negativos, como se pode observar na figura 11.3. Portanto, nesta mistura de gases,  $\Delta S_{mistura} = -2nR \ln\left(\frac{1}{2}\right) > 0$ .

Figura 11.3 – Gráfico da função  $\ln(x)$ 

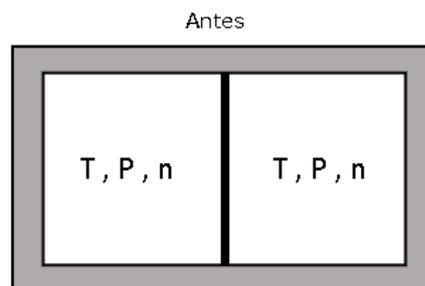
Fonte: Neurochispas.

**Segunda conclusão: na mistura, a entropia aumenta.**

Observe que a equação 11.12 não se relaciona explicitamente com o tipo de partículas nos vários compartimentos. Teoricamente, desde que as partículas sejam diferentes, a mistura aumenta a entropia, porém não funciona bem assim.

Por simplificação, fixaremos na mistura de dois gases. Suponha que o sistema seja de partículas idênticas, então as espécies são as mesmas e que  $n_1=n_2$

Figura 11.4 – Sistema de dois gases com partículas idênticas mantidas a uma pressão P e temperatura T



Fonte: Acervo autoral.

Os dois compartimentos estando com a mesma temperatura, mesma pressão e mesmo número de mols, ao retirarmos os vínculos, nada deveria acontecer, mas acontece algo: há um aumento de entropia devido à mistura ( $\Delta S_{\text{mistura}} = 2nR \ln\left(\frac{1}{2}\right)$ ), mesmo as partículas sendo idênticas o que acaba perdendo o significado do conceito de mistura, isto é o **paradoxo de Gibbs**.

## 12 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base na análise apresentada ao longo deste trabalho, é evidente que o resfriamento de gases e misturas gasosas é um tema de grande relevância na termodinâmica. Através da exploração dos conceitos fundamentais, como as variáveis de estado, as leis da termodinâmica e as equações de estado, conseguimos entender como os sistemas gasosos se comportam sob diferentes condições. A discussão sobre o efeito Joule e o efeito Joule-Kelvin ilustra a complexidade das interações gasosas e as implicações práticas em aplicações de refrigeração e climatização.

Além disso, o paradoxo de Gibbs e a entropia de mistura ressaltam a importância da desordem em sistemas termodinâmicos, mostrando que mesmo em misturas de partículas idênticas, a entropia tende a aumentar, desafiando a intuição. Assim, as conclusões deste trabalho não apenas ampliam o conhecimento teórico sobre gases e suas propriedades, mas também abrem portas para futuras investigações e aplicações práticas na área da física e engenharia. A compreensão desses fenômenos é essencial para o avanço tecnológico e para a otimização de processos que envolvem gases, contribuindo para o desenvolvimento sustentável e a eficiência energética.

Em suma, o estudo do resfriamento de gases e misturas gasosas revela um campo rico e multifacetado, cuja exploração contínua poderá proporcionar novas descobertas e inovações significativas.

### 13 REFERENCIAS

- CALLEN, Herbert B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. John Wiley Sons, New York, 1960.
- DE OLIVEIRA, Mário José. **Termodinâmica**. Editora Livraria da Física, 2005.
- EISENBERG, David S.; CROTHERS, Donald M. **Physical chemistry: with applications to the life sciences**. (No Title), 1979.
- HELERBROCK, Rafael. **Termodinâmica: introdução, fórmulas, exercícios** - Mundo Educação. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/termodinamica.htm>. Acesso em: 2 ago. 2023.
- LUGONES, Germán. **Princípios de Termodinâmica. Capítulo 3: Relações de Euler e Gibbs-Duhem**. UFABC.
- MOORE, Walter John. **Físico-química-vol. 1**. Editora Blucher, 1976.
- MORAN, Michael J. et al. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. John Wiley Sons, 2010.
- NUSSENZVEIG, Herch Moysés. **Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor**. Editora Blucher, 2018.
- REICHL, L. E. **A modern course in statistical physics**. 2. ed. New York: Wiley, 1997.
- REICHL, Linda E. **A modern course in statistical physics**. John Wiley Sons, 2016.
- ROGERS, Gordon Frederick Crichton; MAYHEW, Yon Richard. **Engineering thermodynamics, work and heat transfer**. 1992.
- VIANA, Ricardo L. **Postulados da Termodinâmica**, 2020.
- WEDLER, Gerd; INOCÊNCIO, A. Armando; INOCÊNCIO, Maria Alice. **Manual de química física**. 2001.
- W F, Stoecker; JONES, J. W. **Refrigeration and Air conditioning**. 1981.
- ZEMANSKY, MARK W. **Calor e Termodinâmica**.