

Monitoria - 01/10/2020

Usando κ e β para calcular equações de estado

Sabemos que, se três variáveis termodinâmicas definem univocamente um sistema físico (ex: p, V, T num sistema que não troca partículas com o ambiente), então duas dessas variáveis determinam a terceira. Isso se dá porque todo sistema físico obedece uma **equação de estado**

$$f(p, T, V) = 0 \quad (1)$$

Se uma das variáveis está “amarrada” pelas outras duas, então essa variável amarrada é função das outras duas. Amarremos V . O volume será então uma função da temperatura e da pressão.

Ora, experimentalmente não é trivial conhecer a equação de estado de um sistema, não diretamente. Mas tal conhecimento se torna possível se se analisa **como** o volume, por exemplo, varia sob variações de pressão ou temperatura. Essas taxas de variação são passíveis de medidas experimentais diretas. Nesse contexto, podemos, por exemplo, definir duas grandezas. A primeira delas é a chamada “compressibilidade isotérmica” κ , que determina o quanto o volume diminui perante aumentos de pressão (mantendo a temperatura constante)

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

A segunda é o chamado “coeficiente isobárico de dilatação volumétrica” β , que determina o quanto o volume aumenta perante aumentos de temperatura (mantendo a pressão constante)

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

Essas grandezas podem ser utilizadas para se computar a equação de estado. Vejamos como. Primeiramente, analisaremos o gás ideal, partindo da equação de estado para chegarmos na mesma equação de estado (o que comprova que a metodologia a ser usada aqui faz sentido). Depois, analisemos um caso mais complicado.

Gás ideal

O gás ideal tem a seguinte equação de estado (que pode ser utilizada diretamente para que escrevamos $V(p, T)$)

$$V - nRT/p = 0 \quad (4)$$

Desse modo, podemos calcular κ e β

$$\begin{aligned} \kappa &= 1/p \\ \beta &= 1/T \end{aligned} \quad (5)$$

Podemos então usar esses valores para recuperar a equação de estado. Basta notar que o volume é uma função de estado. Deste modo, dV é uma diferencial exata. Escrevamos então

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial V}{V} &= \frac{\partial T}{T} \rightarrow \ln(V) = \ln(T) + c_1(p) \\ V &= C_1(p) T \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}\kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \\ -\frac{\partial V}{V} &= \frac{\partial p}{p} \rightarrow \ln(V) = -\ln(p) + c_2(T) \\ V &= C_2(T) / p\end{aligned}\tag{7}$$

Analisando as duas expressões, podemos perceber que $C_1(p) = a/p$ e $C_2(T) = aT$. Identificando $a = nR$, conseguimos, a partir dos coeficientes, voltar pra equação de estado 4.

Um sistema mais esquisito

Com base no procedimento usado para “voltar”, partindo dos coeficientes κ e β , para a equação de estados, encontremos a equação que rege um sistema que possui $\kappa = aT^3/p^2$ e $\beta = bT^2/p$, a e b constantes. Com base nesse mesmo procedimento, podemos encontrar a razão a/b .

Vamos, então, repetir o procedimento

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = bT^2/p \\ \int \frac{\partial V}{V} &= \int dT (bT^2/p) \rightarrow \ln(V) = bT^3/3p + c_1(T) \\ V &= C_1(p) \exp(bT^3/3p)\end{aligned}\tag{8}$$

$$\begin{aligned}\kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = aT^3/p^2 \\ -\int \frac{\partial V}{V} &= \int dp \frac{aT^3}{p^2} \rightarrow \ln(V) = aT^3/p + c_2(T) \\ V &= C_2(T) \exp(aT^3/p)\end{aligned}\tag{9}$$

Agora, comparando as equações, descobramos C_1 e C_2 . A forma funcional do argumento da exponencial é a mesma nos dois casos. Desse modo, podemos, sem medo, nos assegurar de que $a = b/3$ e $C_1 = C_2 = C \in \mathbb{R}$. A equação de estado é então

$$V = C \exp(aT^3/p)\tag{10}$$

Bem diferente daquilo de um gás ideal, não? É um exercício simples sair dessa expressão pra ir pra κ e β .

Usando o teorema de Clairaut-Schwarz

Sabemos que, em funções bem comportadas, a ordem na qual tomamos as derivadas parciais não deve importar. Isto é

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}\tag{11}$$

Ora, em particular, tal expressão vale para o volume. Desse modo, esperaríamos que

$$-\left(\frac{\partial \kappa}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_p\tag{12}$$

Se fizermos o cálculo, de fato chegaremos no mesmo resultado: $3aT^2/p^2$.