Termodinâmica Avançada

Aula 4

James Moraes de Almeida

Nesta aula

Gás ideal

Equipartição: de onde vem U = NcT.

Relação fundamental s(u,v).

Inversão para u(s,v) e passagem à forma extensiva.

Gás não ideal

As duas correções de van der Waals: volume próprio e atração.

Relação fundamental do fluido de van der Waals.

A forma extensiva e o papel do número de mols.

Transições de fase

Isotermas, ponto crítico e o laço de instabilidade.

Gás ideal

Considerando uma delas:

Gás ideal

A relação fundamental do gás ideal

$$u = cT \qquad pv = RT$$

Isolando T:

$$T = \frac{u}{c}$$

Isolando p:

$$p = \frac{RT}{v}$$

Invertendo a igualdade:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{c}{u}}$$

Dividindo por T:

$$\boxed{\frac{p}{T} = \frac{R}{v}}$$

Grandezas molares para o gás ideal

Da entropia para a energia: $u(s, v)$

Queremos u isolado. Um passo de cada vez.

$$\exp\left\{\frac{1}{c}\left(s - s_0 - R\ln\frac{v}{v_0}\right)\right\} = \frac{u}{u_0}$$

Aplicamos agora a exponencial à igualdade inteira:

Grandezas molares para o gás ideal

Da forma molar para a extensiva

A relação do gás ideal, por mol:

$$Ns = Ns_0 + Nc\ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + NR\ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

Multiplicando todos os termos por N:

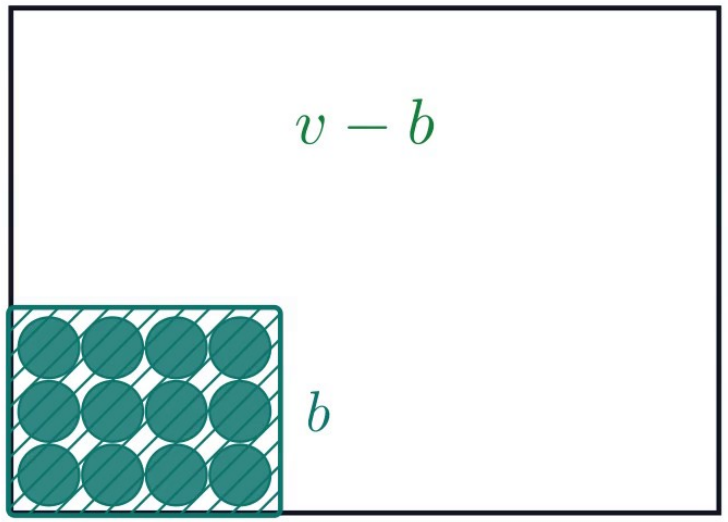
Lembrando o que significam as grandezas molares:

$$S = Ns \qquad u = \frac{U}{N} \qquad v = \frac{V}{N}$$

Gás não ideal

O gás real: as duas correções de van der Waals

Primeira correção: as partículas ocupam volume.



Cada uma tem volume próprio.

Juntando todos esses volumes:

O que sobra para o movimento:

$$p(v - b) = RT$$

Gás não ideal

Os coeficientes do fluido de van der Waals

A receita é a mesma do gás ideal: escrever $1/T$ e p/T em função de u e v.

Primeiro, $1/T$, a partir da energia:

$$u = cT - \frac{a}{v}$$

Isolando o termo com T: $$cT = u + \frac{a}{v}$$

Somando as duas frações: $$cT = \frac{uv + a}{v}$$

Dividindo por c: $$T = \frac{uv + a}{cv}$$

Invertendo a igualdade: $$\frac{1}{T} = \frac{cv}{uv + a}$$

Gás não ideal

Integrando até a relação fundamental

$$ds = \frac{cv}{uv + a}du + [\frac{R}{v - b} - \frac{c}{v} + \frac{cu}{uv + a}]dv$$

Uma diferença em relação ao gás ideal: o coeficiente de du *depende* de v.

Gás não ideal

van der Waals na forma extensiva

O resultado da dedução anterior, por mol:

$$s = s_0 + c \ln\left[\frac{v_0(uv+a)}{v(u_0v_0+a)}\right] + R\ln\left[\frac{v-b}{v_0-b}\right]$$

Com $u = U/N$ e $v = V/N$, o que muda é só o que está dentro dos logaritmos:

$$uv + a = \frac{UV + N^2a}{N^2} \qquad v - b = \frac{V - Nb}{N}$$

Atividade: as isotermas do gás real

Em Python, com os parâmetros do N_2:

$a = 1{,}390\ L^2\ atm/mol^2$ $b = 0{,}0391\ L/mol$ $R = 0{,}08206\ L\ atm/(mol\ K)$

Calcule p em função do volume molar v, de 0,05 a 0,4 L/mol.

Plote no mesmo gráfico as isotermas de 110, 115, 120, 125, 130, 140 e 145 K.

Depois, olhando as curvas:

O que acontece com p no trecho central da isoterma de 110 K, conforme v diminui?

Numa seringa de N_2 a 110 K, apertando o êmbolo, esse comportamento faz sentido?

Compare 110 K com 140 K: há diferença de geometria entre as curvas?

Enunciado completo: Termo_Avançada_2026_Aula_04_Atividade.pdf

Transições de fase

Isotermas de van der Waals

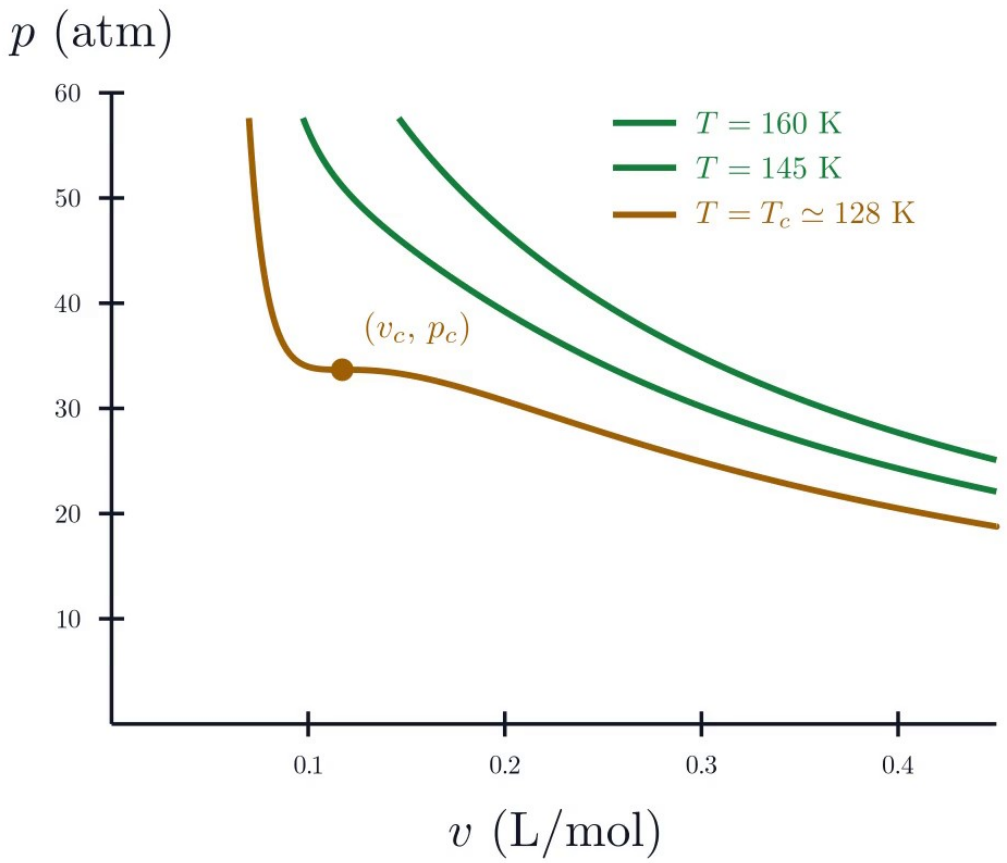
A equação de estado de van der Waals:

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$$

Isolando p:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Na temperatura crítica surge um ponto de inflexão com tangente horizontal.



OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br