

Curso de Termodinâmica-GFI 04116 1º semestre de 2013

Prof. Jürgen Stilck

Solução do exercício 4-1

Inicialmente, vemos que as variáveis relevantes na derivada a ser calculada são T e p, o que nos remete à representação de Gibbs. Inicialmente, notamos que:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[T \frac{\partial S}{\partial T} \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

Podemos, agora, aplicar uma relação de Maxwell vinda da representação de Gibbs à última derivada:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha V,$$

onde lembramos que o coeficiente de expansão térmica é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p}.$$

Vemos, portanto, que em geral podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\frac{\partial}{\partial T}(\alpha V).$$

No caso de termos, como nos gases ideais, $\alpha=1/T,$ então:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right) = -T\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T^2}\right] = -T\left[\frac{1}{T}\frac{V}{T} - \frac{V}{T^2}\right] = 0.$$