

Coeficientes de dilatação e módulos de compressibilidade dos gases

POR

H. Amorim Ferreira

Professor de Física da Universidade de Lisboa

RESUMO

Apresentam-se as equações que definem os três módulos de compressibilidade de um gás: módulo de compressibilidade isotérmica à pressão p e temperatura T ; módulo de compressibilidade adiabática à pressão p e temperatura T ; e módulo de compressibilidade isotérmica médio à pressão p e num dado intervalo de temperatura.

Apresentam-se também dois grupos de equações, cada um dos quais pode definir os quatro coeficientes de dilatação de um gás: coeficiente de dilatação cúbica à pressão p e temperatura T ; coeficiente de dilatação com volume constante, à pressão p e temperatura T ; coeficiente médio de dilatação cúbica, à pressão p e num dado intervalo de temperatura; e coeficiente médio de dilatação com volume constante, em intervalos dados de pressão e temperatura. No primeiro grupo de equações, os coeficientes de dilatação são referidos ao estado actual do gás; e, no segundo grupo, os coeficientes de dilatação são referidos ao estado do gás a 0° Centígrados.

Estudam-se as propriedades dos módulos de compressibilidade, e dos coeficientes de dilatação definidos pelos dois grupos de equações; e estabelecem-se as relações entre eles. Considera-se, a seguir, o caso particular dos gases no estado perfeito.

Discute-se, finalmente, qual dos dois grupos de equações deve ser adoptado para definir os coeficientes de dilatação de um gás; e conclue-se que parece preferível adoptar o primeiro grupo.

1. Quando uma massa gasosa no estado (p, v, T) sofre uma transformação elementar, o estado final do gás é $(p+dp, v+dv, T+dT)$, no caso geral.

Se a transformação fôr isobárica, entre a variação dv do volume, o volume inicial v e a variação dT da temperatura do gás há a relação:

$$dv = \alpha v \cdot dT,$$

na qual α é, em geral, uma função de p , v e T . Esta equação define a grandeza positiva α , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *coeficiente de dilatação cúbica* ou *coeficiente de dilatação com pressão constante* do gás à pressão p e temperatura T . Da equação anterior tira-se:

$$\alpha = dv/v \cdot dT;$$

ou, para indicar explicitamente que é uma transformação com pressão constante:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Se a transformação fôr isocórica, pode escrever-se:

$$dp = \beta p \cdot dT;$$

e esta equação define a grandeza positiva β , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *coeficiente de dilatação com volume constante* do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se análogamente:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Se a transformação fôr isotérmica, pode escrever-se:

$$dp = -\chi \cdot dv/v;$$

e esta equação define a grandeza positiva χ , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *módulo de compressibilidade isotérmica* do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se análogamente:

$$\chi = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

Se a transformação fôr adiabática, pode escrever-se:

$$dp = -\chi' \cdot dv/v;$$

e esta equação define a grandeza positiva χ' , que só depende da natureza e das condições físicas do gás, e que se chama *módulo de compressibilidade adiabática* do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se, para indicar explicitamente que é uma transformação sem variação da energia calorífica Q :

$$\chi' = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_Q$$

É evidente que os valores dos coeficientes de dilatação α e β se exprimem na unidade grau⁻¹; e que os valores dos módulos de compressibilidade χ e χ' se exprimem nas unidades de pressão. As quatro derivadas parciais que figuram nas equações de definição das grandezas α , β , χ , χ' tiram-se da equação de estado do gás considerado, a qual tem a forma geral $F(p, v, T) = 0$.

Das equações anteriores tira-se:

$$\alpha \chi = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Mas, qualquer que seja a função F da equação de estado, tem-se:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T \cdot \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = - \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v ;$$

e portanto:

$$\alpha\chi = \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = p\beta ;$$

o que quer dizer que entre os coeficientes de dilatação α e β e o módulo de compressibilidade isotérmica χ de um gás, à pressão p e temperatura T , há a relação $\alpha\chi = p\beta$, seja qual fôr a função F da equação de estado $F(p, v, T) = 0$.

2. A equação de estado de uma massa gasosa no estado perfeito é

$$pv = m\gamma T,$$

sendo m a massa do gás e γ a constante dos gases referida á unidade de massa do gás considerado; e a temperatura T está expressa na escala absoluta. Desta equação tira-se:

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = \frac{v}{T} ; \text{ e portanto } \alpha = \frac{1}{T} ;$$

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \frac{p}{T} ; \text{ e portanto } \beta = \frac{1}{T} ;$$

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T = -\frac{p}{v} ; \text{ e portanto } \chi = \frac{p}{v} ;$$

e estes valores de α , β e χ satisfazem, de facto, a relação geral $\alpha\chi = p\beta$.

Para determinar a derivada que figura na equação de definição de γ' , é mais immediato considerar a fórmula de Laplace para as transformações adiabáticas:

$$pv^\gamma = k \text{ (Q — const.) ,}$$

na qual γ é o cociente dos calores específicos do gás, com pressão constante e com volume constante, e k é uma constante. Desta equação tira-se:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\varrho = -\gamma \frac{p}{v} \quad ; \quad \text{e portanto } \chi' = \gamma p \quad .$$

Comparando os valores das quatro grandezas, tem-se imediatamente:

$$\alpha = \beta = 1/T; \quad \chi = p; \quad \chi' = \gamma p \quad .$$

À equação de estado dos gases perfeitos pode também dar-se a forma:

$$p = \varrho r T,$$

sendo ϱ a densidade do gás à pressão p e temperatura T . Tem-se então:

$$\alpha \chi = \varrho r; \quad \alpha \chi' = \gamma \varrho r \quad .$$

Dêstes resultados conclue-se:

1.º) Quando se faz variar a temperatura de um gás no estado perfeito, o coeficiente de dilatação com pressão constante é igual ao coeficiente de dilatação com volume constante, e independente da natureza e da pressão do gás. O coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito à temperatura T é $1/T$.

A primeira parte desta conclusão é a lei de Gay-Lussac (lei de Charles).

Adoptando para valor mais provável da temperatura de fusão do gelo à pressão de 1 atmosfera o valor indicado em 1939 pela Comissão Internacional de Pêsos e Medidas, que é $273^{\circ},15\text{K}$., tem-se que o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito a $0^{\circ},00\text{C}$. é $1/273,15\text{ grau}^{-1}$; a $10^{\circ},00\text{C}$. é $1/283,15\text{ grau}^{-1}$; etc., seja qual fôr a pressão.

2.º) Quando se faz variar a pressão de um gás no estado perfeito, mantendo constante a temperatura, o módulo de compressibilidade (isotérmica) é independente da natureza e da temperatura do gás, e igual à pressão do gás.

Isto quer dizer que o módulo de compressibilidade isotérmica dos gases no estado perfeito à pressão de 1 atm. é 1013,25 milibars; à pressão de 2 atm. é 2026,50 milibars; etc., seja qual fôr a temperatura.

3.º) Quando se faz variar a pressão de um gás no estado

perfeito, o módulo de compressibilidade adiabática é maior que o módulo de compressibilidade isotérmica, e igual ao produto deste pelo cociente γ dos calores específicos do gás, com pressão constante e com volume constante. É, portanto, independente da temperatura do gás, e igual ao produto da pressão do gás pelo cociente γ .

Admitindo que o ar sêco, por exemplo, se comporta como um gás no estado perfeito, isto quer dizer que o módulo de compressibilidade adiabática do ar sêco à pressão de 1 atm. é $1,403 \times 1013 = 1421$ milibars; à pressão de 2 atm. é $1,403 \times 2026 = 2842$ milibars; etc., seja qual fôr a temperatura.

3. Quando uma massa gasosa no estado (p, v, T) sofre uma transformação finita, o estado final do gás é (p', v', T') ou $(p + \Delta p, v + \Delta v, T + \Delta T)$, no caso geral.

Se a transformação fôr isobárica, pode admitir-se que entre a variação Δv do volume, o volume inicial v e a variação ΔT da temperatura do gás há a relação:

$$\Delta v = \alpha_m v \cdot \Delta T;$$

e esta equação define a grandeza positiva α^m , que só depende da natureza e das condições físicas do gás na transformação considerada, e que se chama *coeficiente médio de dilatação cúbica*, ou *coeficiente médio de dilatação com pressão constante* do gás à pressão p e entre as temperaturas T e T' .

Se a transformação fôr isocórica, pode escrever-se análogamente:

$$\Delta p = \beta_m p \cdot \Delta T;$$

e esta equação define a grandeza positiva β_m , que só depende da natureza e das condições físicas do gás na transformação considerada, e que se chama *coeficiente médio de dilatação com volume constante* do gás entre as pressões p e p' e entre as temperaturas T e T' .

Se a transformação fôr isotérmica, pode escrever-se análogamente:

$$\Delta p = -\chi_m \cdot \Delta v / v;$$

e esta equação define a grandeza positiva χ_m , que só depende da natureza e das condições físicas do gás na transformação considerada, e que se chama *módulo de compressibilidade isotérmica médio* do gás à temperatura T e entre as pressões p e p' .

Não interessa definir o módulo de compressibilidade adiabática médio do gás entre as pressões p e p' e entre as temperaturas T e T' .

Se o gás estiver no estado perfeito, entre os valores p, v, T, p', v', T' das variáveis que definem o estado da massa gasosa há a relação:

$$pv/T = p'v'/T'$$

Se a transformação fôr isobárica, tem-se:

$$v/T = \Delta v/\Delta T; \text{ e portanto } \alpha_m = 1/T;$$

se a transformação fôr isocórica, tem-se:

$$p/T = \Delta p/\Delta T; \text{ e portanto } \beta_m = 1/T;$$

e se a transformação fôr isotérmica, tem-se:

$$v/p' = -\Delta v/\Delta p; \text{ e portanto } \chi_m = p'$$

Dêstes resultados conclue-se:

1.º) Quando se faz variar a temperatura de um gás no estado perfeito, o coeficiente médio de dilatação com pressão constante é igual ao coeficiente médio de dilatação com volume constante entre as temperaturas inicial e final, e igual ao coeficiente de dilatação do gás à temperatura inicial. É portanto independente da natureza e da pressão do gás, e igual a $1/T$, sendo T a temperatura *inicial* do gás.

Isto quer dizer que o coeficiente médio de dilatação dos gases no estado perfeito, entre 0º,00 C. e qualquer outra temperatura é $1/273,15$ grau⁻¹; entre 10º,00 C. e qualquer outra temperatura é $1/283,15$ grau⁻¹; etc., seja qual fôr a pressão.

2.º) Quando se faz variar a pressão de um gás no estado perfeito, mantendo constante a temperatura, o módulo de compressibi-

lidade (isotérmica) médio é independente da natureza e da temperatura do gás e igual à pressão *final* do gás.

Isto quer dizer que o módulo de compressibilidade médio dos gases no estado perfeito, numa transformação isotérmica, é 1013,25 milibars se a pressão final fôr 1 atm.; é 2026,50 milibars se a pressão final fôr 2 atm.; etc., seja qual fôr a temperatura.

4. Viu-se, no § 2, que o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito à temperatura T é $1/T$. Esta conclusão não aparece assim enunciada por todos os autores. Por exemplo, no *Recueil de Constantes Physiques*, da Sociedade Francesa de Física (Paris, 1913; pág. 242), escreve D. Berthelot: «Les expériences très précises de dilatation et de compressibilité de P. Chappuis sur les gaz azote et hydrogène ont conduit, pour ce coefficient (de dilatation des gaz dans l'état gazeux parfait) à la valeur $\alpha = 0,0036618 = 1/273,09$ ». E não se faz referência à temperatura do gás.

Não há aqui erro, nem incorrecção de linguagem; mas os coeficientes de dilatação são definidos pelas equações

$$\alpha' = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad \beta' = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

nas quais v_0 é o volume da massa gasosa à pressão p e a 0°C ., e p_0 é a pressão da massa gasosa quando ocupa o volume v a 0°C . As definições diferentes correspondem, naturalmente, propriedades diferentes da grandeza definida.

Com efeito, na dilatação com pressão constante a massa gasosa passa pelos estados (p, v_0, T_0) e (p, v, T) , sendo T_0 a temperatura que corresponde a 0°C .; e tem-se, por ser um gás perfeito:

$$pv_0/T_0 = pv/T; \text{ ou } v_0 = vT_0/T.$$

Na dilatação com volume constante, a massa gasosa passa pelos estados (p_0, v, T_0) e (p, v, T) ; e tem-se, por ser um gás perfeito:

$$p_0 v/T_0 = pv/T; \text{ ou } p_0 = pT_0/T.$$

Substituindo nas equações de definição de α' e β' , e notando que são (§ 1):

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = \frac{v}{T}, \quad \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \frac{p}{T},$$

obté-m-se :

$$\alpha' = \beta' = 1/0T = 1/273,15 \text{ grau}^{-1} ;$$

o que quer dizer que o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito, *referido ao seu estado a 0°C.*, é uma constante universal e portanto independente da natureza e das condições físicas do gás.

Pelo que respeita ao coeficiente médio de dilatação dos gases no estado perfeito, viu-se no § 3 que é igual a $1/T$, se fôr T a temperatura inicial do gás na escala absoluta. Em regra, os tratadistas não consideram os coeficientes médios de dilatação dos gases entre T e T' ; e limitam-se a considerar os coeficientes médios de dilatação entre 0°C. e T . Vamos vêr as propriedade dos coeficientes α'_m e β'_m , definidos pelas equações

$$\Delta v = \alpha'_m v_0 \Delta T; \quad \Delta p = \beta'_m p_0 \Delta T .$$

Fazendo nas equações anteriores :

$$v_0 = v T_0 / T; \quad p_0 = p T' / T; \quad \Delta v / v = \Delta T / T; \quad \Delta p / p = \Delta T / T;$$

obté-m-se :

$$\alpha'_m = \beta'_m = 1/T_0 = 1/273,15 \text{ grau}^{-1} ;$$

o que quer dizer que o coeficiente médio de dilatação dos gases no estado perfeito, entre duas temperaturas e pressões quaisquer, é igual ao coeficiente de dilatação dos gases perfeitos, se fôr todos em referidos ao seu estado a 0° C.

5. Temos assim dois grupos de equações de definição dos coeficientes de dilatação dos gases :

$$\begin{array}{l}
 \text{1.º grupo} \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_p \\
 \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v \\
 \alpha_m = \frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)_p \\
 \beta_m = \frac{1}{p} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_v
 \end{array} \right.
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 \text{2.º grupo} \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 \alpha' = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_p \\
 \beta' = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v \\
 \alpha'_m = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)_p \\
 \beta'_{in} = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_v
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Qualquer destes grupos não aparece completo, em regra. Mas o critério correspondente ao primeiro grupo é adoptado, por exemplo, por R. Fortrat (*Introduction à l'étude de la Physique théorique*, fasc. III; Paris, 1927; pág. 6); por J. K. Roberts (*Heat and Thermodynamics*; Londres, 1933; pág. 203); e por J. Cabrera (*Introducción a la Física teórica*; Saragoça, 1941; pág. 43).

O. D. Chwolson (*Traité de Physique*, trad. franc., tomo III; Paris, 1909; pág. 16) adopta o critério correspondente ao segundo grupo de equações; mas na pág. 96 refere-se ás grandezas definidas pelo primeiro grupo, considerando-as «interessantes do ponto de vista matemático».

H. Bouasse (*Cours de Thermodynamique*, I parte; Paris, 1913; pág. 49) adopta o critério correspondente ao segundo grupo. O mesmo faz G. Bruhat (*Cours de Thermodynamique*; Paris, 1933; pág. 43); mas na pág. 53 diz: «...on peut calculer les coefficients de dilatation :

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_p \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v,$$

ou plutôt les *coefficients thermodynamiques* :

$$\alpha' = \frac{1}{v} \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_p \quad \text{et} \quad \beta' = \frac{1}{p} \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v,$$

qui diffèrent des précédents en ce qu'ils sont rapportés à l'état actuel du gaz, au lieu d'être rapportés à son état à 0° C.». Estes *coeficientes termodinâmicos* (nome, aliás, sem significado) são os coeficientes de dilatação definidos pelo primeiro grupo de equações.

Dos dois grupos, qual deve ser adoptado? Parece-nos preferível adoptar o primeiro, porque é mais lógico fazer intervir, na definição dos coeficientes de dilatação à temperatura T ou a partir de T , o volume v e a pressão p da massa gasosa a esta temperatura. No segundo grupo de equações interveem, para definir os coeficientes de dilatação, o volume v_0 da massa gasosa à pressão p e a 0°C ., e a pressão p_0 da massa gasosa que ocupa o volume v a 0°C . A verdade é que, do ponto de vista termodinâmico, 0°C . não é uma temperatura especial, que se distinga das outras por qualquer circunstância particular. Não há razão que a faça escolher para entrar na definição de grandezas físicas, a não ser que haja necessidade de fixar condições convencionais de referência.

Além disso, o critério que leva a fixar as equações:

$$dv = \alpha v . dT ; dp = \beta p . dT ;$$

é o mesmo que preside à definição de muitas outras grandezas, por exemplo, dos módulos de compressibilidade χ e χ' de uma substância à temperatura T :

$$v . d\chi = - \chi . dv ; v . d\chi' = - \chi' . dv ;$$

do calor específico c de uma substância à temperatura T :

$$dQ = c m . dT ;$$

dos calores latentes de dilatação e de compressão, dos coeficientes calorimétricos, etc.

Poderá dizer-se que a adopção do segundo grupo de equações de definição tem a vantagem de, para os gases no estado perfeito, sêrem:

$$\alpha' = \beta' = \alpha'_m = \beta'_m = 1/273,15 \text{ grau}^{-1} ,$$

seja qual fôr a temperatura T . Mas parece que não chega a constituir um embaraço dizer que $1/273,15 \text{ grau}^{-1}$ é o coeficiente de dilatação dos gases no estado perfeito a 0°C . Além disso, quando na prática se quere calcular o volume final v' de uma massa gasosa

no estado perfeito, que se dilata com pressão constante, a expressão empregada é :

$$v'/v = T'/T ; \text{ e portanto } v' = \alpha v T' \text{ ou } \Delta v = \alpha v \cdot \Delta T ;$$

e quando se quiere calcular a pressão final p' de uma massa gasosa no estado perfeito, que se dilata com volume constante, a expressão empregada é :

$$p'/p = T'/T ; \text{ e portanto } p' = \beta p T' \text{ ou } \Delta p = \beta p \cdot \Delta T ;$$

e estas expressões correspondem, como se vê, a adoptar o coeficiente de dilatação $\alpha = \beta = 1/T$. Quem quizesse, *na prática*, adoptar o coeficiente de dilatação $\alpha' = \beta' = 1/273,15 \text{ grau}^{-1}$ para calcular v' ou Δv , e p' ou Δp pelas expressões

$$v' = \alpha' v_0 T \text{ ou } \Delta v = \alpha' v_0 \cdot \Delta T ,$$

e

$$p' = \beta' p_0 T \text{ ou } \Delta p = \beta' p_0 \cdot \Delta T ,$$

seria obrigado a fazer o cálculo prévio do volume v_0 e da pressão p_0 a 0° C. , que não são conhecidos.