

Derivação do coeficiente de Joule-Thomson para um gás de van der Waals

José Medeiros da Costa Netto¹  & Heydson Henrique Brito da Silva^{1,2} 

- (1) Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Núcleo de Formação Docente, Avenida Marielle Franco, Km 59, Nova Caruaru 55014-900, Caruaru, Pernambuco, Brasil. E-mail: heydson.henrique@ufpe.br
- (2) Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Núcleo de Formação Docente, Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física, Avenida Marielle Franco, Km 59, Nova Caruaru 55014-900, Caruaru, Pernambuco, Brasil.

Costa Netto J.M. & Silva H.H.B. (2025) Derivação do coeficiente de Joule-Thomson para um gás de van der Waals. *Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza*, 9(2025): e2272.
<https://doi.org/10.56814/pecen.v9ic.2272>

Editor acadêmico: Luciano Leal de Moraes Sales. **Recebido:** 05 julho 2025. **Aceito:** 02 agosto 2025. **Publicado:** 07 agosto 2025.

Resumo: O processo de estrangulamento de um fluido por uma pequena constrição é descrito pelo coeficiente de Joule-Thomson, que fornece informações sobre como a temperatura desse fluido varia com a pressão se a entalpia e o número de partículas (ou, equivalentemente, o número de mols) forem fixos. O princípio por trás desse coeficiente é usado, por exemplo, em refrigeradores domésticos, unidades de ar-condicionado, liquefatores de gases etc. Não só isso, mas ele também é essencial para projetar e operar válvulas de expansão que permitem ajustar e manter temperaturas específicas durante processos químicos, petroquímicos e de fabricação. Neste trabalho, deriva-se, desconsiderando aproximações de baixa densidade, o coeficiente de Joule-Thomson para um gás de van der Waals a partir de sua equação de estado. Apesar de ser um tópico amplamente discutido nos mais populares livros-texto de Termodinâmica do ensino superior, não há uma derivação explícita deste coeficiente em nenhum deles. Portanto, o objetivo principal deste artigo é servir como uma espécie de material didático aos alunos que se interessem pelo tema.

Palavras chave: Estrangulamento, gás real, Termodinâmica aplicada, material didático.

Derivation of the Joule-Thomson coefficient for a van der Waals gas

Abstract: The process of throttling a fluid through a small constriction is described by the Joule-Thomson coefficient, which provides information on how the temperature of that fluid varies with pressure if the enthalpy and the number of particles (or, equivalently, the number of mols) are fixed. The principle behind this coefficient is used, for example, in domestic refrigerators, air conditioning units, gas liquefiers, etc. Not only that, but it is also essential for designing and operating expansion valves that allow for the adjustment and maintenance of specific temperatures during chemical, petrochemical, and manufacturing processes. In this work, it is derived, disregarding low-density approximations, the Joule-Thomson coefficient for a van der Waals gas from its equation of state. Despite being a widely discussed topic in the most popular undergraduate Thermodynamics textbooks, none of them explicitly derive this coefficient. Therefore, the main objective of this article is to serve as a kind of teaching material for students interested in the topic.

Key words: Throttling, real gas, applied Thermodynamics, teaching material.

Introdução

Os liquefatores de gás mais comuns usados em laboratório são baseados no estrangulamento de algum gás através de um tampão poroso ou constrição, como mostra a **Figura 1**.

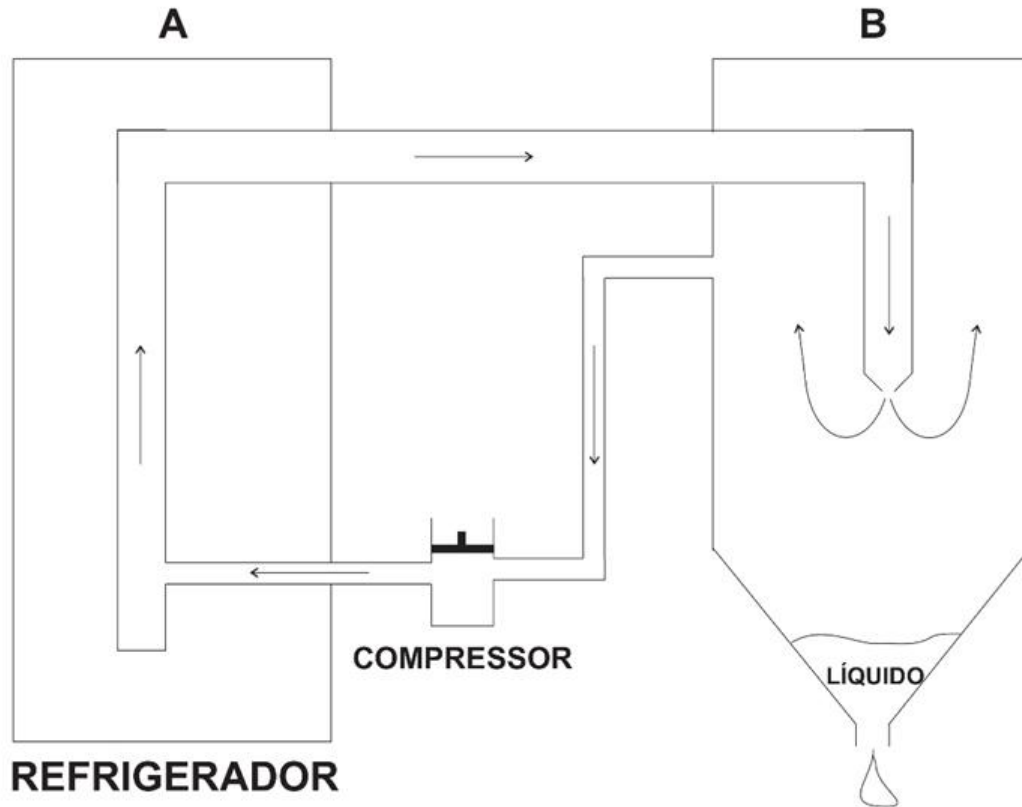


Figura 1. Representação esquemática de um liquefator de gás que se utiliza do processo de estrangulamento. Inspirado em Reichl (2016).

O gás é inicialmente resfriado em uma câmara A antes de se expandir através de um tubo para uma outra câmara B, onde ele, passando pela pequena constrição na extremidade do tubo, é agora resfriado pelo processo de estrangulamento. O fluido é deixado circular até se expandir novamente para o compressor. Com esse ciclo se repetindo, o gás será transformado em líquido e coletado abaixo da câmara B.

Historicamente, o processo de estrangulamento foi primeiro estudado por James Joule (1818-1889) e William Thomson (1824-1907), Primeiro Barão Kelvin, sendo, por isso, batizado em suas homenagens (Callen 1991).

Considere um tubo isolado preenchido por algum gás que flui da esquerda para a direita atravessando um tampão poroso, sendo, portanto, estrangulado durante a passagem entre os lados oeste e leste da constrição, como mostra a **Figura 2**.

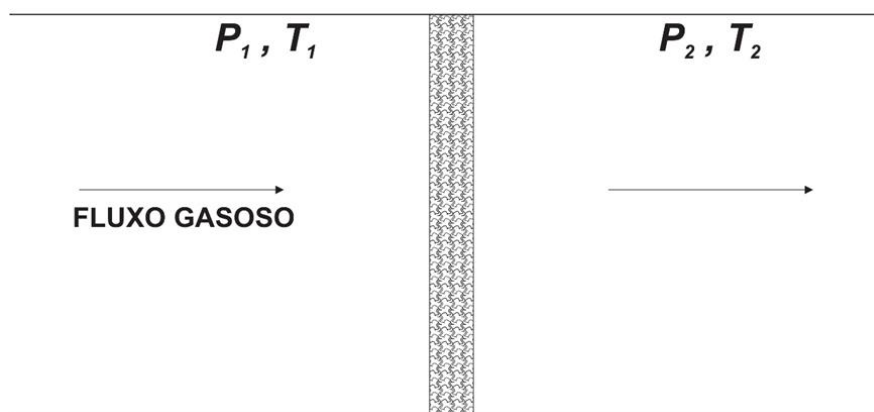


Figura 2. Longo tubo cortado por um tampão poroso por onde flui um gás da esquerda para a direita. Pelo efeito Venturi, há uma redução na pressão quando se passa do sistema 1 para o sistema 2.

De acordo com o efeito Venturi, ao passar pelo tampão, o fluido em questão diminui de pressão, de modo que $P_1 > P_2$ (Reif 1965; Nussenzveig 2018). O trabalho realizado pelo gás nesse processo, diferentemente de uma expansão livre, é

$$\Delta W = P_2 V_2 - P_1 V_1, \quad (1)$$

em que V_i é o volume de uma certa massa de gás associado a pressão P_i . Da primeira lei da termodinâmica (Reichl 2016),

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (2)$$

em que $\Delta U = U_2 - U_1$ é a variação da energia interna U e $\Delta Q = 0$ é a variação de calor Q , obtém-se:

$$U_2 - U_1 = 0 - (P_2 V_2 - P_1 V_1) = -P_2 V_2 + P_1 V_1, \quad (3)$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1. \quad (4)$$

Observando a Eq. (4), percebe-se que ela é a transformada de Legendre da energia interna que define o potencial termodinâmico conhecido como entalpia (Salinas 2005):

$$H \equiv U + PV \quad (5)$$

Logo, é imediato concluir que o processo de estrangulamento de um fluido por uma constrição ocorre à entalpia constante:

$$H_1 = H_2 \quad \therefore \quad \Delta H = 0. \quad (6)$$

Além disso, não há nenhuma razão para que o número de mols n também não seja constante durante o movimento do gás. Trabalhando com a pressão P e a temperatura T como variáveis independentes, o coeficiente de Joule-Thomson é definido por (Reichl 2016):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right], \quad (7)$$

em que

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

é a capacidade térmica a pressão constante, com C_V sendo a capacidade térmica a volume constante.

Neste artigo será demonstrada a fórmula do coeficiente de Joule-Thomson para um gás de van der Waals. Por mais que isso possa, à primeira vista, parecer uma tarefa trivial, a maioria dos livros-textos mais populares de Termodinâmica para graduação não a fazem. Destacam-se: Reif (1965), Callen (1991), Salinas (2005), Reichl (2016), Nussenzveig (2018) e Schroeder (2020). Tais obras normalmente trazem somente a expressão considerando gases de baixas densidades. Porém, pode haver situações onde é desejado (ou necessitado) trabalhar para além desse limite.

É com base nisso que se sustenta este artigo. Partindo da equação de estado de um gás de van der Waals e considerando princípios físicos e matemáticos básicos vistos em disciplinas de Termodinâmica e/ou Mecânica Estatística bem ministradas, esse importante resultado será derivado sem tomar “atalhos”, da maneira mais rigorosa possível. Desse modo, objetiva-se que esse material sirva como uma espécie de guia de estudos para alunos de graduação que se interessam pelo tema e que se propõem a ir além do que traz o livro didático.

Inicialmente, como uma rápida ilustração, o coeficiente de Joule-Thomson para um gás ideal será identificado. Posteriormente, essa quantidade será devidamente derivada para um gás de van der Waals. Nesse processo, também serão determinados outros parâmetros físicos relevantes. Por fim, uma breve discussão sobre curvas de inversão (um tópico importante o suficiente para merecer uma produção própria) será feita ao concluir-se o trabalho.

Coefficiente de Joule-Thomson para um gás ideal

A equação de estado de um gás ideal é (Reichl 2016):

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad (9)$$

em que R é a constante dos gases ideais. A partir disso, uma vez que

$$C_V = \frac{3}{2} nR \quad (10)$$

é a capacidade térmica a volume constante de um gás ideal, a Eq. (8) fornece:

$$C_P = \frac{3}{2} nR + T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V} \right)_V \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P} \right)_P, \quad (11)$$

$$C_P = \frac{3}{2} nR + T \left(\frac{nR}{V} \right) \left(\frac{nR}{P} \right) = \frac{3}{2} nR + \frac{nRT}{V} \frac{nR}{P}, \quad (12)$$

$$C_P = \frac{3}{2} nR + P \frac{nR}{P} = \frac{3}{2} nR + nR, \quad (13)$$

$$C_P = \frac{5}{2} nR. \quad (14)$$

Disso, a Eq. (7) estabelece o coeficiente de Joule-Thomson:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{2}{5nR} \left[T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P} \right)_P - \frac{nRT}{P} \right], \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{2}{5nR} \left(T \frac{nR}{P} - \frac{nRT}{P} \right) = \frac{2}{5nR} (0), \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0. \quad (17)$$

Isso significa que a temperatura de um gás ideal, em um processo de estrangulamento, não depende explicitamente da pressão. Logo, se na situação esquematizada pela **Figura 2** houver um gás cuja equação de estado é dada pela Eq. (9), então o fluido não esquentará nem esfriará ao passar pelo tampão.

Coefficiente de Joule-Thomson para um gás de van der Waals

A equação de estado de um gás de van der Waals é (Reichl 2016):

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}, \quad (18)$$

em que a e b são constantes. Há um aparente problema: não é possível escrever uma expressão onde V é uma função linear de P e T . Essa, talvez, seja a principal razão dos livros de Termodinâmica citados anteriormente não realizarem a demonstração que será executada. No entanto, é possível, com o uso das transformações jacobianas, reescrever a derivada parcial do volume com relação a pressão (Salinas 2005):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, P)}, \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1}. \quad (21)$$

Em apenas três linhas, foi obtida uma expressão para $(\partial V/\partial T)_P$ que torna possível determinar essa derivada sem a necessidade de escrever a equação de estado como uma função linear da pressão e temperatura.

É conveniente começar determinando o numerador da Eq. (21). Derivando a Eq. (18) com relação a temperatura mantendo o volume constante, obtêm-se:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) \right]_V, \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}. \quad (23)$$

Derivando a Eq. (18) agora com relação ao volume mantendo a temperatura constante,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) \right]_T, \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}, \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{(nRT)V^3 - 2an^2(V - nb)^2}{V^3(V - nb)^2}. \quad (26)$$

Assim,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} = -\frac{V^3(V-nb)^2}{(nRT)V^3 - 2an^2(V-nb)^2}. \quad (27)$$

Ao substituir as Eqs. (23, 27) na Eq. (21), chega-se a:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{V-nb} \frac{V^3(V-nb)^2}{(nRT)V^3 - 2an^2(V-nb)^2}, \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nRV^3(V-nb)}{n[RTV^3 - 2an(V-nb)^2]}, \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2} = \frac{RV^3}{RTV^3} \frac{V-nb}{1 - (2an/RTV^3)(V-nb)^2}, \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V-nb}{T} \left[1 - \frac{2an}{RTV} \frac{1}{V^2} (V-nb)^2\right]^{-1}, \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V-nb}{T} \left[1 - \frac{2an}{RTV} \left(\frac{V-nb}{V}\right)^2\right]^{-1}, \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V-nb}{T} \left[1 - \frac{2an}{RTV} \left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2\right]^{-1}. \quad (33)$$

Na representação da energia livre de Helmholtz, uma das relações de Maxwell estabelece (Salinas 2005):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (34)$$

em que S é a entropia. Derivando essa expressão com relação a T mantendo V constante,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_V, \quad (35)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (36)$$

Ora, da Eq. (23):

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0, \quad (37)$$

Logo,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = 0. \quad (38)$$

Levando em consideração que a entropia é uma função de estado, ela obedece à condição de integrabilidade (Reichl 2016):

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = 0. \quad (39)$$

A capacidade térmica a volume constante é definida como (Salinas 2005):

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (40)$$

Isso torna possível concluir que

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (41)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (42)$$

Esse resultado informa que a capacidade térmica a volume constante de um gás de van der Waals não varia com V , como era de se esperar – essa conclusão era esperada para qualquer tipo de gás. Assim, pode-se escrever $C_V = C_V(T, n)$. Se graus de liberdade internos forem negligenciados, é consistente escolher C_V igual a de um gás ideal, Eq. (10) (Reif 1965). Com isso, ao substituir as Eqs. (23, 33) na Eq. (8), é possível obter a capacidade térmica a pressão constante para um gás de van der Waals:

$$C_P = \frac{3}{2}nR + T \frac{nR}{V - nb} \frac{V - nb}{T} \left[1 - \frac{2an}{RTV} \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (43)$$

$$C_P = \frac{3}{2}nR + nR \left[1 - \frac{2an}{RTV} \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (44)$$

$$C_P = \left[\frac{3}{2}nR - \frac{3}{2}nR \frac{2an}{RTV} \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^2 + nR \right] \left[1 - \frac{2an}{RTV} \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (45)$$

$$C_P = \left[\frac{5}{2}nR - \frac{3an^2}{TV} \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^2 \right] \left[1 - \frac{2an}{RTV} \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (46)$$

Note que a Eq. (46) recai na Eq. (14) no limite $a, b \rightarrow 0$.

Após todo esse desenvolvimento, o coeficiente de Joule-Thomson para um gás de van der Waals pode ser inteiramente determinado. Fazendo as devidas substituições e manipulando com cautela, chega-se a seguinte expressão pouco (ou nada) vista nos já citados livros-texto de Termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left[1 - \frac{2an}{RTV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2\right] \left[\frac{5}{2}nR - \frac{3an^2}{TV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 \right]^{-1} \left\{ T \frac{V - nb}{T} \left[1 - \frac{2an}{RTV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2\right]^{-1} - V \right\}, \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left[1 - \frac{2an}{RTV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2\right] \left[\frac{5}{2}nR - \frac{3an^2}{TV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 \right]^{-1} \left\{ (V - nb) \left[1 - \frac{2an}{RTV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2\right]^{-1} - V \right\}, \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left[1 - \frac{2an}{RTV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2\right] \left[\frac{5}{2}nR - \frac{3an^2}{TV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 \right]^{-1} \left[V - nb - V + V \frac{2an}{RTV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 \right] \left[1 - \frac{2an}{RTV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2\right]^{-1}, \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left[\frac{5}{2}nR - \frac{3an^2}{TV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 \right]^{-1} \left[-nb + \frac{2an}{RT}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 \right], \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left[\frac{2an}{RT}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 - nb \right] \left[\frac{5}{2}nR - \frac{3an^2}{TV}\left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2 \right]^{-1}. \quad (51)$$

Para gases de baixa densidade, $TV \gg an$ e $V \gg nb$, tem-se (Reichl 2016):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \approx \frac{2}{5R} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \quad (52)$$

Considerações finais

Tendo em mente que a pressão e a temperatura foram as variáveis independentes ao longo deste trabalho, pode-se escrever:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP. \quad (53)$$

Já que $dP < 0$, como foi visto na Introdução, a variação na temperatura depende exclusivamente do coeficiente de Joule-Thomson: se $(\partial T/\partial P)_H > 0$, então $dT < 0$ e o gás resfria ao passar pelo tampão poroso; se $(\partial T/\partial P)_H < 0$, então $dT > 0$ e o fluido esquentava ao atravessar a constrição. Pode-se ainda ter $(\partial T/\partial P)_H = 0$ (como no caso de um gás ideal) e, consequentemente, pela Eq. (53), $dT = 0$. O local de todos os pontos para os quais o coeficiente de Joule-Thomson é nulo em um plano $P - T$ define a chamada curva de inversão, uma curva que separa as regiões onde o gás esfria das regiões onde o gás esquentava (Reif 1965; Reichl 2016). Conhecer a curva de inversão de um fluido e o seu comportamento é de fundamental importância para que

engenheiros projetem, por exemplo, liquefatores de gases como aquele representado na **Figura 1**. Fica nítido, portanto, a relevância do coeficiente de Joule-Thomson em aplicações para além da física pura.

A diferença nos coeficientes de Joule-Thomson de diferentes gases pode ser explorada para separá-los. Por exemplo, nas plantas de gás natural, o gás é frequentemente resfriado para condensar componentes mais pesados, separando-os do gás natural mais leve. Em aplicações criogênicas, $(\partial T/\partial P)_H$ é crucial para o projeto de ciclos de refrigeração envolvendo gases e líquidos em temperaturas extremamente baixas. Isso é essencial em áreas como medicina (armazenamento de materiais biológicos) e física experimental (resfriamento de detectores e ímãs supercondutores). Embora para esses profissionais não seja necessário saber como o coeficiente de Joule-Thomson foi determinado, para os físicos em formação, público alvo deste trabalho, isso é essencial devido a inúmeros aspectos. Destaca-se a necessidade do amadurecimento na prática de demonstrações de resultados, principalmente para alunos de graduação. Além disso, também é possível mencionar a análise de outros efeitos físicos que só se tornam perceptíveis quando tal desenvolvimento é feito. Dessa forma, em certa medida este artigo se torna um material didático ímpar para estudantes de Física.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro dado na forma de bolsa de iniciação científica concedida ao primeiro autor entre março de 2023 e julho de 2024, período em que este trabalho foi desenvolvido. O primeiro autor também gostaria de agradecer ao professor João Francisco Liberato de Freitas pelas aulas de Termodinâmica que motivaram este artigo.

Referências

- Callen H.B. (1991) Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. 2° edition. New Jersey: John Wiley and Sons. 512 p.
- Nussenzveig H.M. (2018) Curso de física básica, 2: fluidos, oscilações e ondas, calor. 5° edição. São Paulo: Blucher. 376 p.
- Reichl L.E. (2016) A modern course in statistical physics. 4° edition. Weinheim: Wiley-VCH. 486 p.
- Reif F. (1965) Fundamentals of statistical and thermal physics. New York: McGrawHill Book Company. 666 p.
- Salinas S. (2005) Introdução à física estatística. 2° edição. São Paulo: USP. 466 p.
- Schroeder D.V. (2020) An introduction to thermal physics. New York: Oxford University Press. 448 p.