Universidade de Pernambuco (UPE)
Escola Politécnica de Pernambuco (POLI)

Termodinâmica

Segunda chamada

Componente Curricular:	FISC0051 - TERMODINÂMICA
Curso:	Bacharelado em Física dos Materiais (Turma TD)
Docente:	Diego J. Raposo
Data:	02/08/24
Horário e duração:	14:50 às 18:00
Nome do discente:	
CPF do discente:	

A prova permite consulta de livros físicos e digitais, se consultados em computador ou tablet. É proibido o uso de celular e Inteligência Artificial de qualquer tipo.

Cada questão vale 2,0 pontos.

Respostas sem justificativa, demonstrações ou detalhamento serão ignoradas.

Questão 1

Demonstre que a pressão, de acordo com o modelo de van der Waals, é uma função de estado.

Resposta

Sendo a equação de van der Waals expressa em termos dos parâmetros a e b, com a pressão p sendo uma função do volume molar $\overline{V}$ e da temperatura (T), e R sendo a constante dos gases ideais:

$$p = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2} \tag{1}$$

A diferencial total da pressão $p(T, \overline{V})$ é tal que:

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\overline{V}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial \overline{V}}\right)_T \mathrm{d}\overline{V} = M\mathrm{d}T + N\mathrm{d}\overline{V} \tag{2}$$

Identificando as derivadas parciais a partir da eq. de van der Waals:

$$M = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = \frac{R}{\overline{V} - b} \tag{3}$$

$$N = \left(\frac{\partial p}{\partial \overline{V}}\right)_T = -\frac{RT}{(\overline{V} - b)^2} + \frac{2a}{\overline{V}^3} \tag{4}$$

Fazendo as derivadas parciais cruzadas de M e N:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \overline{V}}\right)_T = -\frac{R}{(\overline{V} - b)^2} \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = -\frac{R}{(\overline{V} - b)^2} \tag{6}$$

Portanto prova-se que p é uma diferencial exata, pois:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \overline{V}}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\overline{V}} \tag{7}$$

Questão 2

A atmosfera consiste de 78,08% por volume de N_2 e 20,95% de O_2. Calcule a pressão parcial dos dois gases.

Resposta

A pressão parcial de um gás i, p_i, em uma mistura equivale a sua fração molar (quantidade de i, n_i, dividida pela quantidade total do gás, n) multiplicada pela pressão total, p:

$$p_i = x_i p = \left(\frac{n_i}{n}\right) p \tag{8}$$

Seguindo a relação dos gases ideais para tanto i quanto a mistura de gases (isto é, usando $n_i = pV_i/RT$ e $n = pV/RT$):

$$p_i = \frac{pV_i/(RT)}{pV/RT} p = \left(\frac{V_i}{V}\right) p \tag{9}$$

Como sabemos a pressão atmosférica (1 atm) e a fração volumétrica (V_i/V) para cada gás i, então podemos inferir que:

$$p_{\mathrm{N_2}} = \left(\frac{V_{\mathrm{N_2}}}{V}\right) p = 0,7808 \cdot 1 \text{ atm} = 0,7808 \text{ atm} \tag{10}$$

$$p_{\mathrm{O_2}} = \left(\frac{V_{\mathrm{O_2}}}{V}\right) p = 0,2095 \cdot 1 \text{ atm} = 0,2095 \text{ atm} \tag{11}$$

Questão 3

Suponha que dois fluidos X e Y estão associados aos pontos críticos $(T_c, \overline{V}_c)$ e $(T'_c, \overline{V}'_c)$, respectivamente. Determinou-se experimentalmente que $T'_c/T_c = 1/3$ e que $\overline{V}'_c/\overline{V}_c = 3$. Compare os parâmetros de van der Waals dos dois fluidos (a e b para X e a' e b' para Y), e determine: qual substância possui maior volume por partícula? Qual possui a interação atrativa mais forte? Elas são distintas em ambos, ou possuem um ou mais parâmetros iguais? Justifique seu raciocínio.

Resposta

A relação entre o volume molar e temperatura críticos e os parâmetros a e b são, respectivamente:

$$a = \frac{9}{8} R T_c \overline{V}_c$$

$$b = \frac{\overline{V}_c}{3}$$

A relação entre os valores de b para os dois fluidos é simplesmente:

$$\frac{b'}{b} = \frac{\overline{V}'_c}{\overline{V}_c} = 3$$

Portanto, Y é composto de partículas que ocupam (3 vezes) maior volume que as partículas de X.

Por outro lado:

$$\frac{a'}{a} = \frac{T'_c \overline{V}'_c}{T_c \overline{V}_c} = 1$$

Ou seja, embora com tamanhos diferentes, as partículas possuem o mesmo parâmetro atrativo, indicando que o desvio na idealidade observado na pressão não deve ser significativo. A força dessas interações é, em média, similar entre X e Y.

Questão 4

Calcule a expansividade térmica (α) e a compressibilidade isotérmica (β) do gás que obedece a seguinte equação de estado:

$$p = \frac{RT}{\overline{V} - b} \tag{12}$$

Então determine a seguinte derivada parcial (cuja relação com esses coeficientes é simples):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\overline{V}} \tag{13}$$

Resposta

As definições das funções resposta mencionadas são:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\overline{V}}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_p \tag{14}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\overline{V}}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial p}\right)_T \tag{15}$$

Seguindo a eq. de estado e isolando o volume molar:

$$\overline{V} = \frac{RT}{p} + b \tag{16}$$

Fazendo as derivadas parciais:

$$\alpha = \frac{R}{p\overline{V}} \tag{17}$$

$$\beta = \frac{RT}{p^2\overline{V}} \tag{18}$$

A relação entre a derivada da pressão com relação a temperatura a volume molar constante e os coeficientes é bem conhecida (e pode ser obtida pela relação cíclica):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{R/(p\overline{V})}{RT/(p^2\overline{V})} = \frac{p}{T} \tag{19}$$

Questão 5

Considere o gráfico a seguir:

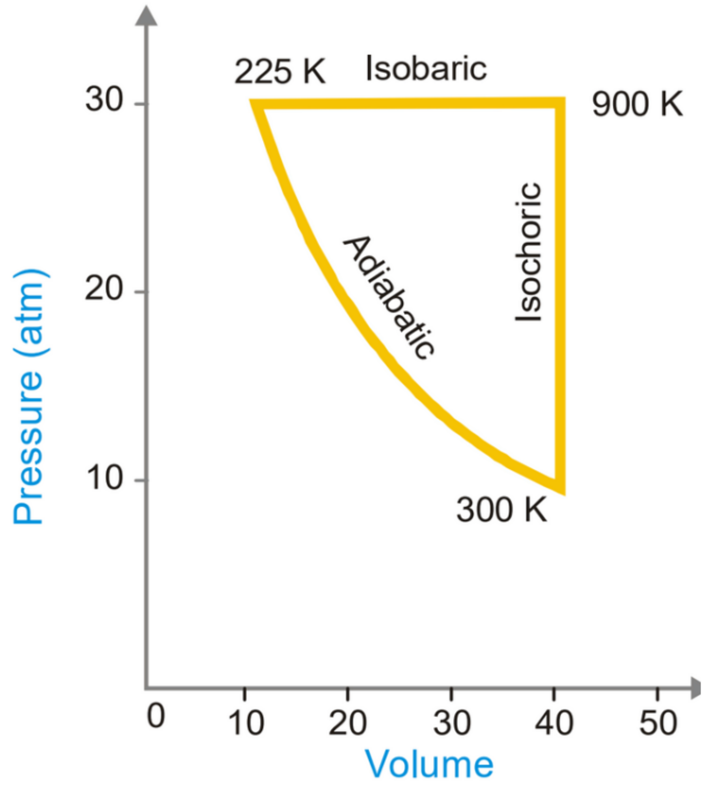

Figure 1: Processo cíclico de expansão-compressão de um gás

Determine o fator γ e calcule o trabalho associado a expansão adiabática do gás.

Resposta

Num processo adiabático, em que o gás no estado com pressão e volume iniciais, p_i e V_i, passa a uma pressão e volume finais p_f e V_f, o fator γ pode ser determinado através da equação:

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \Rightarrow \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma = \frac{p_i}{p_f} \Rightarrow \gamma = \left(\frac{V_i}{V_f}\right) \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right) \tag{20}$$

Usando os dados apresentados no gráfico:

$$\gamma = \left(\frac{10}{40}\right) \ln\left(\frac{30}{10}\right) = \frac{\ln 3}{4} = 0,275 \tag{21}$$

O trabalho adiabático de expansão do gás ideal ocorre segundo a equação:

$$w_{\text{ad}} = \frac{nR(T_f - T_i)}{\gamma - 1} \tag{22}$$

Para 1 mol de gás:

$$w_{\text{ad}} = \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (300 \text{ K} - 225 \text{ K})}{0,275 - 1} = -860 \text{ J mol}^{-1} = -0,9 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{23}$$