

1° EXERCÍCIO ESCOLAR

TERMODINÂMICA (+ GABARITO)

Docente	Diego J. Raposo	Semestre	2025.1
Discente			

Questão 1 (2,0). Variações finitas na pressão em função de variações no volume molar e na temperatura podem ser estimadas segundo a expressão a seguir:

$$\Delta p \cong \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_T \Delta \bar{V}$$

Assuma que se altera 1 mol de um gás ideal de 273,15 K à 274,00 K e de 10,00 L à 9,90 L. Determine Δp em bar.

Gabarito:

Calculando as derivadas parciais necessárias e usando a equação de estado dos gases ideais, $p\bar{V} = RT$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{\bar{V}} \right) \right]_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V}}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial \bar{V}} \left(\frac{RT}{\bar{V}} \right) \right]_T = -\frac{RT}{\bar{V}^2}$$

Desta forma:

$$\Delta p \cong \frac{R}{\bar{V}} \Delta T - \frac{RT}{\bar{V}^2} \Delta \bar{V}$$

$$\Delta p \cong \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{10,00 \text{ L mol}^{-1}} \cdot 0,85 \text{ K} - \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{(10,00 \text{ L mol}^{-1})^2} \cdot (-0,10 \text{ L mol}^{-1})^2 = 3,0 \text{ J L}^{-1}$$

$$\Delta p \cong 3,0 \text{ J L}^{-1} \left(\frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ Pa}}{1 \text{ J m}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ Pa}} \right) = 0,030 \text{ bar}$$

Questão 2 (2,0). Determine a expansividade térmica (α) e a compressibilidade isotérmica (β) de um fluido de van der Waals e mostre que, neste caso:

$$C_p - C_V = \frac{\bar{V}^3 R^2 T}{2a(\bar{V} - b)^2 - \bar{V}^3 RT}$$

Gabarito: A equação de van der Waals relaciona pressão (p), temperatura (T) e volume molar (\bar{V}) aos parâmetros a e b da seguinte forma:

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

Para calcular as funções resposta deriva-se o volume com relação a temperatura à pressão constante (α) e o volume com relação a pressão à temperatura constante (β). Derivando a equação para p com relação à temperatura com p constante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p &= \frac{R(\bar{V} - b) \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p - RT \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p}{(\bar{V} - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p \\ 0 &= \frac{R}{\bar{V} - b} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p + \frac{2a}{\bar{V}^3} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p \\ 0 &= \frac{R}{\bar{V} - b} + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p \left[\frac{2a}{\bar{V}^3} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \right] \\ \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p &= - \frac{\frac{R}{\bar{V} - b}}{\left[\frac{2a}{\bar{V}^3} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \right]} \end{aligned}$$

Para a derivada com relação à pressão mantendo T constante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T &= - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T + \frac{2a}{\bar{V}^3} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T \\ 1 &= \left[\frac{2a}{\bar{V}^3} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \right] \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T \\ \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T &= \left[\frac{2a}{\bar{V}^3} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \right]^{-1} \end{aligned}$$

Usando a equação que relaciona todas as quatro funções resposta:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \bar{V} \frac{\alpha^2}{\beta} = T \bar{V} \frac{\left[\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p \right]^2}{-\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T} = -T \frac{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T} = T \frac{\frac{\left(\frac{R}{\bar{V} - b} \right)^2}{\left[\frac{2a}{\bar{V}^3} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \right]^2}}{\left[\frac{2a}{\bar{V}^3} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \right]} \\ C_p - C_V &= \frac{R^2 T}{(\bar{V} - b)^2 \left[\frac{2a}{\bar{V}^3} - \frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} \right]} = \frac{R^2 T}{(\bar{V} - b)^2 \left[\frac{2a(\bar{V} - b)^2 - \bar{V}^3 RT}{\bar{V}^3 (\bar{V} - b)^2} \right]} = \frac{\bar{V}^3 R^2 T}{2a(\bar{V} - b)^2 - \bar{V}^3 RT} \end{aligned}$$

Questão 3 (3,0). No que diz respeito a energia interna como uma função de T e p , deduza as relações a seguir:

$$\text{a) } \delta q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

$$\text{b) } \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - pV\alpha$$

$$\text{c) } \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = pV\beta - (C_p - C_V) \frac{\beta}{\alpha}$$

Gabarito:

a) Para sistemas onde apenas trabalho pV reversível pode ser realizado, a primeira lei implica que:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - pdV \Rightarrow \delta q = dU + pdV$$

Para expressar as diferenciais totais em termos de p e de T , devemos assumir $U = U(p, T)$ e $V = V(p, T)$, e detalhar suas diferenciais totais:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

Substituindo essas duas equações na primeira:

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right]$$

Rearranjando os termos é fácil mostrar que:

$$\delta q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

b) Usando a equação anterior, a pressão constante $\delta q = \delta q_p = C_p dT$, de modo que:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Como o segundo termo está relacionado à expansividade térmica, isola-se a derivada de U para fornecer:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - pV\alpha$$

c) Usando a equação provada em aula e a relação matemática entre derivadas parciais de uma mesma variável constante (no caso T):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = -\frac{1}{V\beta} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T$$

Portanto:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = pV\beta - (C_p - C_V) \frac{\beta}{\alpha}$$

Questão 4 (2,0). Considere o aparato das pás de Joule para determinar a capacidade calorífica da água à pressão constante. Inicialmente o sistema está a 14,5 °C, e lentamente permite-se que o peso de 0,427 kg desça cerca de 1 m. Como consequência, a temperatura de 1 kg de água eleva-se em 1 °C. Considerando que a massa molar da água é 18,02 g/mol, determine o valor de \overline{C}_p . Assuma que a aceleração devido à gravidade é $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.

Gabarito: Pela primeira lei, assumindo a ausência de perda de energia no processo de conversão de trabalho em calor:

$$dU = \delta q + \delta w = 0 \Rightarrow \delta q = -\delta w$$

Usando as expressões para o calor a pressão constante (em função da capacidade calorífica molar \overline{C}_p e da quantidade da substância, n , e à variação na temperatura, ΔT) e para o trabalho gravitacional (relacionado a massa do objeto, m' , e a variação na altura, Δh):

$$n\overline{C}_p\Delta T = m'g\Delta h$$

Como n está relacionada à massa de água (m) cuja temperatura se eleva, e à massa molar da água, M , temos que:

$$\frac{m\overline{C}_p\Delta T}{M} = m'g\Delta h \Rightarrow \overline{C}_p = \frac{Mm'g\Delta h}{m\Delta T}$$

Substituindo os valores fornecidos:

$$\overline{C}_p = \frac{18,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 0,427 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m s}^{-2} \cdot 1 \text{ m}}{1 \text{ kg } 1 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,075 \frac{\text{J}}{\text{mol } ^{\circ}\text{C}}$$

Note que, se calculássemos C_p em J/(g °C) obteríamos o popular valor de 4,184 J/(g °C), ou 1 caloria por g de água por °C.

Questão 5 (1,0). A equação de estado para um sólido monoatômico é:

$$p\bar{V} + f(\bar{V}) = \Gamma\bar{U}$$

Onde \bar{U} é a energia interna molar devido às vibrações do sólido e Γ é chamada de constante de Grüneisen. Prove que:

$$\Gamma = \frac{\alpha\bar{V}}{\beta\bar{C}_V}$$

Gabarito: Isole \bar{U} em termos das outras variáveis da equação de estado:

$$\bar{U} = \frac{p\bar{V} + f(\bar{V})}{\Gamma}$$

Como a constante depende da capacidade calorífica à volume constante, a seguinte derivada vem a calhar:

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\bar{V}}{\Gamma} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Uma vez que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

Temos que:

$$\Gamma = \frac{\alpha\bar{V}}{\beta\bar{C}_V}$$

Dados adicionais

Sistema Internacional	
8,31446261815324	J K ⁻¹ mol ⁻¹
	m ³ Pa K ⁻¹ mol ⁻¹
	kg m ² s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
Outras unidades	
8314,46261815324	L Pa K ⁻¹ mol ⁻¹
0,0831446261815324	L bar K ⁻¹ mol ⁻¹
0,082057366080960	L atm K ⁻¹ mol ⁻¹
62,363598221529	L Torr K ⁻¹ mol ⁻¹