

2º Exercício Escolar - Termodinâmica - Prof. Diego J. Raposo

Questão 1 (2,0). Se um gás ideal sofre uma expansão politrópica, a relação $pV^n = C$ mantém; C e n são constantes, onde $n > 1$.

a) (1,0 ponto) Calcule w para expansão politrópica reversível de um mol de gás de V_1 a V_2 com $T_1 = 300$ K, $T_2 = 200$ K, $n = 2$.

b) (1,0 ponto) Se $\bar{C}_V = \frac{5}{2}R$, calcule q , ΔU e ΔH para o mesmo processo.

Gabarito:

a) Numa expansão politrópica, o trabalho pode ser determinado por:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -C \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^n} = -\frac{CV_f^{1-n} - CV_i^{1-n}}{1-n} = -\frac{p_f V_f^n V_f^{1-n} - p_i V_i^n V_i^{1-n}}{1-n}$$
$$w = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{n-1} = \frac{n'R(T_f - T_i)}{n-1}$$

Onde n' é o número de mols do gás (neste caso 1 mol). Caso $n = 2$, $T_f = T_2 = 200$ K e $T_i = T_1 = 300$ K:

$$w = 1 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (200 - 300) \text{ K} = -831 \text{ J ou } -0,831 \text{ kJ}$$

b) Pela capacidade calorífica a volume constante obtemos a variação de energia interna:

$$\Delta U = C_V \Delta T = n' \bar{C}_V \Delta T = \frac{1 \text{ mol} \cdot 5 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (200 - 300) \text{ K}}{2} = -2,079 \text{ kJ}$$

Considerando a primeira lei:

$$\Delta U = q + w \Rightarrow q = \Delta U - w = -2,079 - (-0,831) \text{ kJ} = -1,248 \text{ kJ}$$

Por fim a entalpia se baseia na capacidade calorífica a pressão constante, C_p , que para um gás ideal pode ser facilmente determinada:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_V = R \Rightarrow \bar{C}_p = \bar{C}_V + R = \left(\frac{5}{2} + 1\right) R = \frac{7}{2} R$$

Pela relação entre entalpia e ΔT :

$$\Delta H = n' \bar{C}_p \Delta T = \frac{1 \text{ mol} \cdot 7 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (200 - 300) \text{ K}}{2} = -2,910 \text{ kJ}$$

Questão 2 (2,0). Um inventor alega ter desenvolvido uma máquina que retira 100.000 Btu em uma temperatura de 400 K (1 Btu = 0,0002931 kW · h), rejeita 40.000 Btu em uma temperatura de 200 K, e entrega 15 kW · h de trabalho. Você investiria dinheiro nesta pesquisa? Justifique sua resposta.

Gabarito: A eficiência para um motor térmico qualquer é dada por:

$$\eta := \frac{w}{q_1}$$

Onde q_1 é o calor da fonte quente, e w é o trabalho gerado pela máquina. Numa máquina de Carnot, especificamente, a eficiência é facilmente obtida pelas temperaturas das fontes quente e fria, T_1 e T_2 , respectivamente.

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Também é verdade que a máquina de Carnot possui a maior eficiência possível em uma máquina térmica, de modo que:

$$\eta \leq \eta_C$$

Calculando a eficiência da máquina de Carnot que opera entre as temperaturas $T_1 = 400$ K e $T_2 = 200$ K:

$$\eta_C = 1 - \frac{200 \text{ K}}{400 \text{ K}} = 1 - \frac{1}{2} = 0,50 \text{ ou } 50\%$$

O motor térmico proposto gera $w = 15 \text{ kW} \cdot \text{h}$, a partir de um calor retirado de $q_1 = 1 \cdot 10^5$ Btu. Substituindo os valores (e convertendo as unidades):

$$\eta = \frac{15 \text{ kW h}}{10 \cdot 10^4 \text{ Btu}} \left(\frac{1 \text{ Btu}}{2,931 \cdot 10^{-4} \text{ kW h}} \right) = \frac{15}{10 \cdot 2,931} = 0,51 \text{ ou } 51\%$$

Como $\eta > \eta_C$, ele viola a segunda lei da termodinâmica, sendo impossível que exista. Claro que investir em um motor inexistente é desaconselhável.

Uma evidência adicional que suporta a inexistência de tal máquina é que ela também viola a primeira lei da termodinâmica, pois em teoria:

$$dU = \delta q + \delta w \Rightarrow \oint dU = \oint \delta q + \oint \delta w = 0 \Rightarrow \oint \delta w = - \oint \delta q \Rightarrow w = -(q_1 + q_2)$$

De modo que o trabalho a ser gerado, dados os valores de calor apresentados, seria:

$$w = -(10 - 4) \cdot 10^4 \text{ Btu} \left(\frac{2,931 \cdot 10^{-4} \text{ kW h}}{1 \text{ Btu}} \right) = -17,586 \text{ kW h}$$

Como alegou-se que o trabalho gerado era 15 kW h ($w = -15 \text{ kW h}$), a energia não se conservou e a máquina viola também a 1a. lei.

Questão 3 (2,0). De acordo com a lei de Debye, a capacidade calorífica molar a volume constante do diamante varia com a temperatura de acordo com a equação a seguir:

$$\overline{C}_V = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$

Qual a variação de entropia, em unidades de R , de 1,2 g de diamante quando aquecido a volume constante de 10 a 350 K? A massa molar do diamante é 12 g/mol e $\Theta = 2230$ K.

Gabarito: Pela equação dada:

$$\frac{\overline{C}_V}{R} = \frac{3 \cdot 4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 = kT^3 = \frac{C_V}{nR} \Rightarrow \frac{C_V}{R} = nkT^3$$

Pela relação entre entropia e capacidade calorífica (neste caso a volume constante):

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT$$

Em unidades de R :

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{RT} dT$$

Usando a expressão para C_V/R que deduzimos:

$$\frac{\Delta S}{R} = nk \int_{T_i}^{T_f} T^2 dT = \frac{nk}{3} (T_f^3 - T_i^3)$$

Substituindo todos os termos embutidos em k , e usando $n = m/M$, onde m e M são a massa e a massa molar da substância em questão:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{R} &= \frac{4\pi^4 m}{5M} \left[\left(\frac{T_f}{\Theta} \right)^3 - \left(\frac{T_i}{\Theta} \right)^3 \right] \\ \frac{\Delta S}{R} &= \frac{4\pi^4 \cdot 1,2 \text{ g}}{5 \cdot 12 \text{ g mol}^{-1}} \left[\left(\frac{350 \text{ K}}{2230 \text{ K}} \right)^3 - \left(\frac{10 \text{ K}}{2230 \text{ K}} \right)^3 \right] = 0,030 \text{ mol} \end{aligned}$$

Questão 4 (3,0).

a) (1,0 ponto) Deduza a equação:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

b) (1,0 ponto) Prove que C_V para um gás ideal é uma função de T apenas.

c) (1,0 ponto) Caso o gás obedeça a seguinte equação de estado:

$$\frac{p\overline{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\overline{V}}$$

Onde B é uma função apenas de T , mostre que:

$$\overline{C}_V = -\frac{RT}{\overline{V}} \frac{d^2}{dT^2}(BT) + (\overline{C}_V)_0$$

Onde $(\overline{C}_V)_0$ é o valor da capacidade calorífica quando o volume é muito grande.

Gabarito:

a) Usando a definição de C_V :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T$$

Dado que U é uma função de estado (associada a uma diferencial exata), a ordem da derivada pode ser trocada:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

Usando a definição de pressão interna, e a relação de Mawell deduzida para ela em aula:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Substituindo nas equações anteriores:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]_V$$

Concluindo a derivação:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

b) Usando $pV = nRT$:

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

Portanto:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

O que mostra que, para um gás ideal, mantendo T constante, C_V também é constante e independente de V .

c) Pela equação de estado:

$$p = \frac{nRT}{V} + \frac{n^2 RTB}{V^2}$$

Derivando com relação à temperatura (mantendo o volume constante):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} + \frac{n^2 R}{V^2} \frac{d(BT)}{dT}$$

Derivando uma segunda vez:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \frac{n^2 R}{V^2} \frac{d^2(BT)}{dT^2}$$

Usando a relação apresentada no início da questão:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \frac{n^2 RT}{V^2} \frac{d^2(BT)}{dT^2}$$

Integrando a capacidade calorífica com relação ao volume temos:

$$C_V - (C_V)_0 = n^2 RT \frac{d^2(BT)}{dT^2} \left(\int \frac{dV}{V^2}\right) = -n^2 RT \frac{d^2(BT)}{dT^2} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right)$$

Passando um n para o lado esquerdo da equação, de modo que $\bar{C}_V = C_V/n$ e $(\bar{C}_V)_0 = (C_V)_0/n$, e convertendo V em \bar{V} com o restante:

$$\bar{C}_V = -\frac{RT}{\bar{V}} \frac{d^2}{dT^2}(BT) + (\bar{C}_V)_0$$

Onde:

$$(\bar{C}_V)_0 = -\frac{RT}{\bar{V}_0} \frac{d^2}{dT^2}(BT)$$

Que é a capacidade calorífica quando \bar{V} tende a ser muito grande (primeiro termo tende a zero).

Questão 5 (1,0). Mostre que, para um gás ideal monoatômico:

a) (0,5 ponto) $A = \int C_V dT - T \int \frac{C_V}{T} dT - nRT \ln V - (\text{cte.})T + \text{cte.}$

b) (0,5 ponto) $G = \int C_p dT - T \int \frac{C_p}{T} dT + nRT \ln p - (\text{cte.})T + \text{cte.}$

Gabarito:

Para a resolução das alternativas nos valem das relações previamente:

$$U = \int C_V dT + \text{cte.}$$

$$H = \int C_p dT + \text{cte.}$$

A equação na forma integral da entropia segue de:

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{C_V dT + pdV}{T}$$

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + \int \frac{p}{T} dV + \text{cte.}$$

Para gases ideais $p/T = nR/V$, logo:

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \int \frac{dV}{V} + \text{cte.} = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V + \text{cte.}$$

Mais uma vez considerando um gás ideal, podemos relacionar a entropia com a pressão ao invés do volume (procedimento deduzido em sala):

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT - nR \ln p + \text{cte.}$$

Note a mudança na capacidade calorífica e no sinal do termo com o logaritmo.

a) A forma integral para a energia de Helmholtz é dada por:

$$A = U - TS$$

Substituindo as relações apresentadas, e considerando a dependência de A com V e T :

$$A = \int C_V dT - T \left[\int \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V + \text{cte.} \right] + \text{cte.}$$

$$A = \int C_V dT - T \int \frac{C_V}{T} dT - nRT \ln V - (\text{cte.})T + \text{cte.}$$

b) A relação entre a energia de Gibbs e outras funções termodinâmicas é tal que:

$$G = H - TS$$

Substituindo a entalpia e a entropia em função de T e p :

$$G = \int C_p dT - T \left[\int \frac{C_p}{T} dT - nR \ln p + \text{cte.} \right] + \text{cte.}$$

$$G = \int C_p dT - T \int \frac{C_p}{T} dT + nRT \ln p - (\text{cte.})T + \text{cte.}$$