

## Termodinâmica

### Primeiro exercício escolar

---

<b>Componente Curricular:</b>	FISC0051 - TERMODINÂMICA
<b>Curso:</b>	Bacharelado em Física dos Materiais (Turma TD)
<b>Docente:</b>	Diego J. Raposo
<b>Data:</b>	03/06/24
<b>Horário e duração:</b>	12:10 às 13:50 (1 hora e 40 minutos)
<b>Nome do discente:</b>	
<b>CPF do discente:</b>	

---

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.

São cinco questões valendo dois pontos cada. Serão fornecidas folhas de rascunho, de maneira que o espaço disponível após as questões pode ser usado para a resposta final. Respostas sem justificativa, demonstrações ou detalhamento serão ignoradas.

## Questão 1

Joule realizou um experimento aquecendo 1 g de água em 1 °C (isto é, gastando uma caloria) através de várias fontes de trabalho. Uma delas foi através do aquecimento de uma resistência elétrica dentro do líquido. A relação entre resistência,  $R_e$ , corrente,  $I_e$ , e tempo durante o qual o circuito elétrico se mantém fechado,  $\Delta t$ , é tal que o trabalho elétrico é:

$$w_e = I_e^2 R_e \Delta t$$

Considerando o equivalente mecânico do calor de  $4,184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$ , determine o tempo necessário para as mesmas condições de aquecimento da água verificadas por Joule sejam conduzidas. Assuma que foi usada uma resistência de  $56 \Omega$  e uma corrente de  $50 \text{ mA}$ . Dados:  $1 \Omega = 1 \text{ J s}^{-1} \text{ A}^{-2}$ .

## Resposta

Sabe-se, pelos experimentos que Joule realizou e que culminaram na versão atual da primeira lei da termodinâmica, que trabalho e calor estão relacionados segundo a equação:

$$w[\text{J}] = -\frac{4,184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} q[\text{cal}]$$

Considerando especificamente o trabalho elétrico, apenas o necessário para fornecer 1 caloria de energia para a amostra de água, temos que o tempo necessário é simplesmente:

$$w_e = I_e^2 R_e \Delta t = 4,184 \text{ J}$$

$$\Delta t = \frac{w_e}{I_e^2 R_e} = \frac{4,184 \text{ J}}{(0,05)^2 \text{ A}^2 \cdot 56 \text{ J s}^{-1} \text{ A}^{-2}} = 30 \text{ s}$$

## Questão 2

Estime a diferença entre  $\overline{C}_p$  e  $\overline{C}_V$  para o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) a 25 °C. Nesta temperatura sua densidade é  $1,59 \text{ g cm}^{-3}$ , com coeficiente de expansão de  $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  e compressibilidade isotérmica de  $9,05 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ . Dados:  $M(\text{CCl}_4) = 153,81 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa} = 101,325 \text{ J m}^{-3}$ . Lembre que densidade é massa dividida por volume,  $d = m/V$ , e que quantidade de substância e massa estão relacionadas pela massa molar:  $n = m/M$ .

## Resposta

A equação que relaciona a diferença entre as capacidades caloríficas e as funções resposta indicadas é:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta} TV$$

Na forma molar:

$$\overline{C}_p - \overline{C}_V = \frac{\alpha^2}{\beta} T\overline{V}$$

Como densidade e volume molar estão relacionados:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{M}{\overline{V}}$$

Portanto:

$$\overline{C}_p - \overline{C}_V = \frac{\alpha^2 TM}{\beta d}$$

Basta agora fazer as substituições adequadas, não esquecendo de usar a conversão de atm em  $\text{J/m}^{-3}$  e a densidade em massa por metro cúbico:

$$\overline{C}_p - \overline{C}_V = \frac{(1,24 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})^2 \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 153,81 \text{ g mol}^{-1}}{9,05 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \left( \frac{1 \text{ atm}}{1,01325 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3}} \right) 1,59 \text{ g cm}^{-3} \left( \frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3}$$

$$\overline{C}_p - \overline{C}_V = 49,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

## Questão 3

Uma das formas da equação virial dos gases é tal que:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}} \left[ 1 + \frac{B_{2V}(T)}{\bar{V}} + \frac{B_{3V}(T)}{\bar{V}^2} \dots \right]$$

Assuma que termos  $B_{iV}\bar{V}^{i+1}$  para  $i > 2$  possam ser negligenciados. Obtenha o coeficiente de compressibilidade e a compressibilidade isotérmica para esse gás. Adicionalmente, determine a expressão para sua pressão interna.

## Resposta

A forma aproximada da equação virial de um gás é tal que:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}} \left[ 1 + \frac{B_{2V}(T)}{\bar{V}} \right]$$

Pela definição do fator de compressibilidade facilmente obtemos  $Z$  neste caso:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{\bar{V}}$$

A compressibilidade isotérmica pode ser obtida de maneira facilitada pela relação recíproca:

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

Finalmente, a pressão interna é tal que:

$$\begin{aligned} \pi_T &= T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - p = T \left\{ \frac{R}{\bar{V}} + \frac{R}{\bar{V}^2} \left[ B_{2V}(T) + T \frac{dB_{2V}(T)}{dT} \right] \right\} - p \\ \pi_T &= \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{RT B_{2V}(T)}{\bar{V}^2} + \frac{RT^2}{\bar{V}^2} \frac{dB_{2V}(T)}{dT} - p = \frac{RT^2}{\bar{V}^2} \frac{dB_{2V}(T)}{dT} \end{aligned}$$

## Questão 4

Considere as seguintes derivadas parciais que relacionam diferentes variáveis de estado em um sistema:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}}$$

Use uma das formas da equação de estado de van der Waals para obter duas dessas derivadas em função dos parâmetros  $a$  e  $b$ , e obtenha a terceira por uma ou mais equações que relacionam derivadas parciais (por exemplo, as relações recíproca e cíclica).

## Resposta

Considere a equação do fluido de van der Waals que exhibe a pressão em função de  $\bar{V}$  e  $T$ :

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

Com ela podemos obter a segunda e a terceira derivadas parciais, seja por derivação direta (terceiro caso) ou derivação direta após uso da relação recíproca. Então a primeira derivada, um pouco mais complicada de deduzir diretamente, pode ser obtida via relação cíclica.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V} - b}$$

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

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\bar{V}} \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}}}{\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}}\right)_T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\frac{R}{\bar{V} - b}}{\frac{RT}{(\bar{V} - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3}} = -\frac{\bar{V} - b}{T + \frac{2a(\bar{V} - b)^2}{R\bar{V}^3}} = -\frac{\bar{V}^3(\bar{V} - b)R}{\bar{V}^3 RT + 2a(\bar{V} - b)^2}$$

## Questão 5

A diferencial total da pressão de uma substância é:

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_T d\bar{V}$$

A equação de estado de Redlich-Kwog tem a seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} + B)}$$

Verifique se a pressão é uma diferencial exata ou inexata para um gás que obedece esta equação.

## Resposta

É necessário calcular primeiramente as derivadas da diferencial total:

$$M(T, \bar{V}) = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V} - B} + \frac{A}{2T^{3/2}\bar{V}(\bar{V} + B)}$$

$$N(T, \bar{V}) = \left( \frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_T = -\frac{RT}{(\bar{V} - B)^2} + \frac{A(2\bar{V} + B)}{T^{1/2}\bar{V}^2(\bar{V} + B)^2}$$

Agora calcula-se a derivada parcial segunda cruzada, de  $M$  com relação a  $\bar{V}$  e de  $N$  com relação a  $T$ :

$$\left( \frac{\partial M}{\partial \bar{V}} \right)_T = -\frac{R}{(\bar{V} - B)^2} - \frac{A(2\bar{V} + B)}{2T^{3/2}\bar{V}^2(\bar{V} + B)^2}$$

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = -\frac{R}{(\bar{V} - B)^2} - \frac{A(2\bar{V} + B)}{2T^{3/2}\bar{V}^2(\bar{V} + B)^2}$$

Como:

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

o teste de Euler (independência da ordem na derivação parcial) comprova que  $p$  em um gás de que obedece a equação de Redlich-Kwog é uma função de estado, não de caminho (isso não é verdade para um fluido de van der Waals, por exemplo).