



INSTITUTO DE FÍSICA  
Universidade Federal Fluminense

# Curso de Termodinâmica-GFI 04116

## 2º semestre de 2011

Prof. Jürgen Stilck

### Solução da 2ª Prova

#### Questão 1

a) A partir da primeira equação de estado, vemos que

$$[T] = [A][s],$$

logo:  $[A] = [T]/[s] = K^2/J$ .

b) Como  $dh = Tds + vdp$ , vem:

$$\frac{\partial h}{\partial s} = T = 2As \ln(p/p_0),$$

$$\frac{\partial h}{\partial s} = v = \frac{As^2}{p}.$$

Isso leva à entalpia:

$$h = As^2 \ln(p/p_0) + c,$$

onde  $c$  é uma constante arbitrária.

c) Podemos escrever a primeira equação de estado como:

$$s = \frac{T}{2A \ln(p/p_0)}.$$

O que permite determinar a capacidade térmica molar

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{T}{2A \ln(p/p_0)}.$$

### Questão 2

a) Explicitando a derivada, temos:

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial s}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial s}{\partial p}.$$

A segunda derivada pode ser reduzida com uma relação de Maxwell na formulação da energia livre de Gibbs:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -v\alpha.$$

Substituindo isso na expressão da derivada procurada, vem:

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \frac{\partial}{\partial T} (v\alpha) = -Tv \left[ \alpha^2 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right].$$

b) A partir da equação de estado, obtemos:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T^2},$$

daí vem:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{RT^3 - 2ap}{RT^4 - Tap}$$

e

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p = \frac{2a^2p^2 - 8apRT^3 - R^2T^6}{RT^4 - apT^2}.$$

Substituindo esses resultados na expressão do item a), vem:

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -2Tvap \frac{3ap - 2RT^3}{(RT^4 - apT)^2}.$$

Substituindo  $v$  da equação de estado, chegamos a:

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{2a}{T^3} \frac{3pa - 2RT^3}{RT^3 - pa}.$$

c) Notamos que se  $a = 0$  teremos a equação de estado de Clapeyron, válida para gases ideais. Olhando para o resultado do item b), constatamos que a derivada calculada se anula nesse caso, o que é consistente com o fato de que  $c_p$  é constante para gases ideais.

### Questão 3

a) Temos, usando as equações de estado:

$$h = u + pv = cT - \frac{a}{v} + pv = cT - \frac{a}{v} + \frac{RTv}{v-b} - \frac{a}{v},$$

ou seja,

$$h = cT - \frac{2a}{v} + \frac{RTv}{v-b}.$$

b) O processo de Joule-Thomson é isoentálpico, logo:

$$cT_i - \frac{2a}{v_i} + \frac{RT_i v_i}{v_i - b} = cT_f - \frac{2a}{v_f} + \frac{RT_f v_f}{v_f - b}.$$

Após alguma álgebra, chegamos à variação da temperatura:

$$T_f - T_i = \frac{RT_i \left( \frac{v_i}{v_i - b} - \frac{v_f}{v_f - b} \right) + 2a \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i} \right)}{c + \frac{Rv_f}{v_f - b}}.$$