



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 04116

1º semestre de 2008

Prof. Jürgen Stilck

Solução da 3ª Prova

Questão 1

a) Temos que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v} =$$

Para reduzir a derivada do numerador, usamos uma relação de Maxwell na representação de Helmholtz:

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

Assim:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Reduzindo a derivada restante temos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T},$$

o que leva a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{\alpha T}{\kappa_T c_v}.$$

b) Da equação de estado, temos:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTB_2}{v^2},$$

daí podemos obter:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{RB_2}{v^2}.$$

Substituindo na expressão do item a) e a capacidade térmica molar, vem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{2T}{3v} \left(1 + \frac{B_2}{v}\right).$$

c) Podemos aproximar:

$$\begin{aligned} \Delta T &\approx \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \Delta v = \\ v_0 \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \frac{\Delta v}{v_0} &= \\ -\frac{2T_0}{3} \left(1 + \frac{B_2}{v_0}\right) \times -0,001 &= \\ \frac{T_0}{1500} \left(1 + \frac{B_2}{v_0}\right). \end{aligned}$$

Questão 2

a) A partir da equação de estado vemos que:

$$[c] = \frac{[T][L]}{[N][f]} = \frac{K \text{ m}}{\text{mol N}} = \frac{K \text{ s}^2}{Kg \text{ mol}}.$$

b) Pelas variáveis nas derivadas, notamos que a relação de Maxwell deve ser obtida a partir da representação de Helmholtz ($dF = -SdT + fdL + \mu dN$):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T &= -\frac{\partial}{\partial L} \frac{\partial F}{\partial T} = \\ -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial L} &= -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L. \end{aligned}$$

Verifica-se que a unidade desse resultado é $J/(K\ m)$, como deveria.

c) A variação da entropia será:

$$\Delta S = \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T dL = - \int_{L_0}^{2L_0} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L dL.$$

Da equação de estado obtemos:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L = \frac{L - L_0}{cN},$$

e efetuando a integral chegamos a:

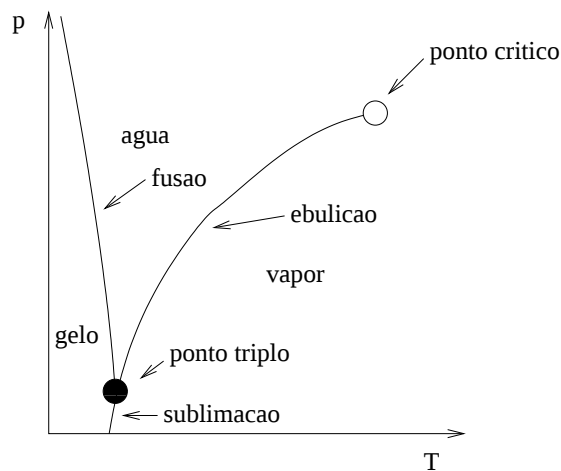
$$\Delta S = - \int_{L_0}^{2L_0} \frac{L - L_0}{cN} dL = - \frac{L_0^2}{2cN}.$$

Como o processo é isotérmico $Q = T_0 \Delta S$, ou seja:

$$Q = - \frac{T_0 L_0^2}{2cN}.$$

Questão 3

a) O diagrama de fases é



No ponto triplo, as três fases da água (sólida, líquida e gasosa) coexistem com densidades diferentes. No ponto crítico, que se situa no final da linha

de ebulição, as fases gasosa e líquida da água se tornam indistinguíveis, ou seja, têm a mesma densidade.

b) A equação de Clausius-Clapeyron relaciona as descontinuidades da entropia e do volume na linha de coexistência com a sua inclinação. No caso da coexistência líquido-gás, temos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}.$$

Nesse caso $v_G > v_L$ e $s_G > s_L$ (calor latente de ebulição) e teremos:

$$\frac{dp}{dT} > 0.$$

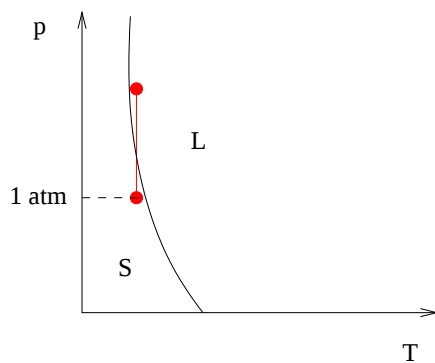
Na linha de fusão, a equação de Clausius-Clapeyron fica:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_L - s_S}{v_L - v_S}.$$

Nessa linha de coexistência $s_L > s_S$ mas $v_L < v_S$ (o gelo flutua na água), o que leva a:

$$\frac{dp}{dT} < 0.$$

c) O fenômeno está ligado à inclinação *negativa* da linha de fusão, mencionada acima. No diagrama (T, p) , se estivermos na fase sólida à pressão atmosférica, uma compressão isotérmica (ou adiabática) do sólido abaixo da lâmina do patim pode nos levar para dentro da fase líquida, como está ilustrado no diagrama abaixo.



d) Vamos usar a regra da alavanca. Se tivermos N moles de água, a fração molar do líquido será $r_L = N_L/N$ e a do vapor é $r_G = N_G/N$, onde N_L e N_G são os números de moles de líquido e gás, respectivamente. O volume molar do sistema será:

$$v = r_L v_L + r_G v_G = r_L v_L + (1 - r_L) v_G = v_G - (v_G - v_L) r_L,$$

pois $r_L + r_G = 1$. Substituindo os dados do enunciado, vem:

$$12 = 30,12 - (30,12 - 0,01878) r_L,$$

o que resulta em $r_L \approx 0,602$ e logo, como temos $N = 5$ moles de fluido, $N_L = r_L N = 3,01$ moles.