Curso de Termodinâmica-GFI 00175

$2^{\underline{o}}$ semestre de 2016
$4^{\underline{a}}$ série de Exercícios

Prof. Jürgen Stilck

1. Mostre que a relação:
$$\alpha = \frac{1}{T}$$
implica c_p independente da pressão, ou seja,
$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0.$$

2. (*) Diminui-se o volume de um sistema em 1%, mantendo o número de moles constante e em condições adiabáticas. Estime a variação do potencial químico em termos de c_p, α e κ_T.

3. Mostre que
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$
Se um fluido segue equações de estado do tipo:
$$p(T, v) = Tw(v) - q(v)$$
e
$$u(T, p) = cT - r(v),$$

use a identidade provada acima para mostrar que as funções $q(v)$ e $r(v)$ devem estar relacionadas por $r'(v) = -q(v)$. Mostre que a equação de estado de van der Waals tem a forma acima, determinando as funções $w(v)$ e $q(v)$. Obtenha para o modelo a função $r(v)$.

4. Exprima a derivada
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H$$
em termos de c_p, α e κ_T. Mostre que esta derivada se anula para um gás ideal.

5. No processo de Joule-Thompson, o gás passa por uma parede porosa. A pressão antes do processo é p_i e depois passa a $p_f < p_i$. Não há troca de calor no processo, que ocorre a entalpia constante. A variação da temperatura do gás está relacionada com o coeficiente de Joule-Thompson
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1),$$
onde C_p é a capacidade térmica a pressão constante e α é o coeficiente de dilatação térmica do gás.

a) Mostre que para um gás ideal $\mu_{JT} = 0$ e portanto a temperatura do gás não é alterada no processo.

b) Suponha agora que, numa aproximação melhor, consideramos a expansão virial para um gás, escrevendo a sua equação de estado como:
$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \ldots,$$
onde o coeficiente virial $B_2(T) = A - B/T$, com A e B constantes positivas e desprezando termos de ordem superior. A curva de inversão no plano (T, p) separa os estados iniciais do gás que levam a um aquecimento no processo Joule-Thompson daqueles onde ocorre um resfriamento. Obtenha a curva de inversão para esse gás em termos das constantes definidas acima.

c) Quais são as unidades das constantes A e B e de qual lado da curva de inversão obtida ocorre resfriamento? Justifique as suas respostas.

6. Obtenha a equação que dá a curva de inversão para gases que obedeçam

a) À equação de estado de van der Waals.

b) À equação de estado de Dietrici.

c) À equação de estado de Berthelot.

7. Mostre que a energia interna de gases que obedecem às equações de estado de van der Waals, de Dietrici e de Berthelot depende do volume, além da temperatura. Mostre que isso vale também para a expansão virial, desde que os coeficientes viriais não sejam independentes da temperatura.

8. Determine o segundo coeficiente virial B_2 para gases que obedeçam às equações de estado de van der Waals, de Dietrici e de Berthelot.

9. Dois moles de O_2, inicialmente à temperatura de O^o C e à pressão de 1 atm, são comprimidos adiabáticamente até atingirem a temperatura final de 300^o C. Obtenha a pressão final integrando a equação (5.42) do livro texto. Assuma que o oxigênio se comporte como um gás ideal e que sua capacidade térmica molar a pressão constante possa ser aproximada por $c_p = A + BT + CT^2$, com $A = 6,26$ cal/mol K, $B = 2,746 \times 10^{-3}$ cal/mol K^2 e $C = -0,770 \times 10^{-6}$ cal/mol K^3.

   Sugestão: use o resultado (5.42) obtido no livro-texto:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{TV\alpha},$$

   e mostre que, para um gás ideal:

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{c_p}{T} dT = R \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p}.$$