

Resolução Lista Exercícios 01 – Termodinâmica de Materiais

Ex.1- O que você entende por “Termodinâmica” e “Termodinâmica Clássica”?

Termodinâmica: Ciência que trata das leis que regem as relações entre calor, trabalho e outras formas de energia; da disponibilidade de energia para a realização de trabalho; do sentido das transformações espontâneas. Engloba tanto aspectos macroscópicos quanto os microscópicos.

Termodinâmica clássica: ramo da Termodinâmica que surgiu primeiramente com o entendimento progressivo dos conceitos de trabalho, calor, energia e entropia no contexto clássico. Na termodinâmica clássica as propriedades macroscópicas são utilizadas, não considerando aspectos microscópicos relativos a um determinado sistema termodinâmico.

Ex. 2- Você saberia informar uma limitação da Termodinâmica?

A termodinâmica consegue descrever a espontaneidade de um fenômeno físico-químico, i. e., se uma determinada transformação irá ocorrer em determinadas condições de temperatura e pressão, p. ex. Todavia, o aspecto cinético é uma limitação encontrada pela termodinâmica, visto que em todas as equações provenientes da termodinâmica, a variável tempo não é encontrada.

Ex. 3- Qual a diferença entre sistema homogêneo e sistema heterogêneo?

Sistema homogêneo: é um sistema que apresenta uma única fase.

Sistema heterogêneo: é um sistema que apresente mais de uma fase.

Ex. 4- O que você entende por “definir o estado termodinâmico de um sistema”?

O conjunto dos valores assumidos pelas variáveis de estado (temperatura, pressão, massa) de um sistema define o estado termodinâmico do sistema. Isto exige que o sistema esteja em equilíbrio termodinâmico.

Ex. 5- O que você entende por mudança de estado de um sistema? Dê dois exemplos.

Podemos dizer que um sistema sofreu uma mudança de estado quando o valor de pelo menos uma variável de estado sofre uma modificação. Ex: aquecimento de uma chapa de aço de 25°C para 200°C sob pressão constante de 1atm; compressão isotérmica em um sistema fechado de um gás em um sistema cilindro-pistão; fusão do gelo a 0C e 1atm, quando ocorre a transformação de gelo em água, ainda que não ocorra mudança de temperatura e pressão, pois há uma mudança no volume específico do sistema.

Ex. 6- O que caracteriza um sistema estar em equilíbrio termodinâmico?

Significa que todas as regiões do sistema estão na mesma temperatura (equilíbrio térmico); na mesma pressão (equilíbrio mecânico) e para cada componente, o seu potencial químico tem o mesmo valor em qualquer região do sistema (equilíbrio químico), independentemente do número de fases.

Ex. 7- Em geral, um sistema em estado estacionário está em equilíbrio termodinâmico?

Geralmente um sistema em estado estacionário não está em equilíbrio termodinâmico, pois haverá um gradiente de alguma propriedade termodinâmica ao longo do sistema. Por estar em estado estacionário, o valor de uma determinada propriedade termodinâmica em um certo ponto do sistema não varia com o tempo.

Ex. 8- O que você entende por uma fronteira adiabática? Você saberia dar um exemplo prático?

Uma fronteira adiabática consiste numa fronteira que impede a propagação de calor da vizinhança para o sistema e do sistema para a vizinhança. Exemplo prático: material refratário de um forno metalúrgico.

Ex. 9- O que você entende por uma mudança de estado reversível e mudança de estado irreversível?

Mudança de estado reversível é aquela onde o sistema é levado de um estado inicial até um estado final em um processo de equilíbrio a cada instante, isso exige uma transformação lenta e gradual. Se isto não ocorre o processo é denominado irreversível. Na prática, todas as transformações são irreversíveis, visto que levaria um tempo infinito para processar uma mudança de estado reversível.

Ex. 10- O que você entende por função de estado? Dê dois exemplos.

Funções de estado são aquelas em que $f=f(T, p, n, \dots)$, ou seja, o valor assumido por uma função de estado só depende do estado termodinâmico do sistema. A energia interna (U), entropia (S), entalpia (H) e energia livre de Gibbs (G) são funções de estado.

OBS. Q e W não são funções de estado, pois não se pode calcular um valor para Q e/ou W para um determinado estado termodinâmico.

Ex. 11- O que você entende por uma equação de estado?

Uma equação de estado é uma equação termodinâmica que relaciona as variáveis de estado de um sistema. Ex: equação de estado para os gases na condição de gás ideal, $pV=nRT$.

Ex. 12- Calcule o coeficiente de expansão térmica (alpha) e de compressibilidade de um gás ideal (beta).

Handwritten derivation of the thermal expansion coefficient (α) and compressibility coefficient (β) for an ideal gas. The derivation starts with the ideal gas law $PV = nRT$. It then differentiates this equation to find $\frac{dV}{dT}$ and $\frac{dV}{dp}$. The thermal expansion coefficient α is defined as $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, which is calculated to be $\frac{1}{T}$. The compressibility coefficient β is defined as $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, which is calculated to be $\frac{1}{p}$.

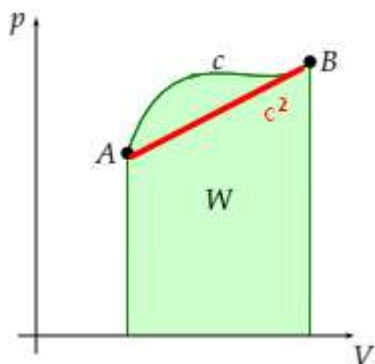
$$PV = nRT \text{ gás ideal}$$
$$p \cdot dV = nR \cdot dT \quad \frac{dV}{dT} = \frac{n \cdot R}{p}$$
$$\therefore \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} \quad \boxed{\alpha = \frac{1}{T}}$$
$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{dV}{dp} = n p \cdot T \left(-\frac{1}{p^2} \right)$$
$$\frac{dV}{dp} = -\frac{n \cdot R \cdot T}{p^2} \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{p \cdot V}{p^2 \cdot V}$$
$$\boxed{\beta = \frac{1}{p}}$$

Ex. 13- Z é uma propriedade de estado, função de T e P. Escreva a expressão de dZ em função de variações de T e P.

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T \cdot dp$$

Ex. 14- Crie um exercício que mostre a natureza dependente do caminho do calor (Q) e trabalho P-V (W).

Considere um sistema homogêneo gasoso. Em qual dos processos reversíveis c e c² o trabalho sobre/do sistema é maior, de acordo com a figura abaixo? Por quê? Qual a conclusão? (considere os estados A e B como inicial e final respectivamente para ambos os processos).



Ex. 15- Mostre que o trabalho total durante uma expansão ou compressão isotérmica reversível de um gás ideal de um volume V₁ a V₂ é dado pelas expressões equivalentes: $W=nRT \ln(V_1/V_2)$ e $W=nRT \ln(P_2/P_1)$

$$PV=nRT \text{ (i)}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV \text{ (ii)}$$

$$P=nRT/V \text{ (substituindo em ii)}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$W = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV$$

$$W = -nRT \cdot \ln(V_2 - V_1)$$

$$W = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \text{ (a)}$$

Compressão isotérmica: T constante

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \text{ (b)}$$

Substituindo (b) em (a)

$$W = nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Ex. 16- Calcule o trabalho realizado quando a pressão hidrostática em um cubo de Cu medindo 2cm de lado é aumentada reversível isotermicamente a 0 C de 1 até 100 atm. (1.7)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext}.dV$$

$$\beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\beta = 7.6 \times 10^{-6} / \text{atm}$$

$$W' = -\beta \cdot V_1 \int_1^{100} p \cdot dp$$

$$W' = -7.6 \times 10^{-6} \cdot 8 \cdot \left[\frac{p^2}{2} \right]_1^{100} \cdot 4,184$$

$$W' = -0.031 \text{ J}$$

$$W = \frac{0.031 \text{ J}}{8 \text{ cm}^3} \cdot \frac{\text{cm}^3}{8.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{63.54 \text{ g/mol}}{\text{mol}}$$

$$W = -0.027 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ex. 17- Calcule a pressão em um cristal de spinel, MgAl_2O_4 , aquecido isocoricamente de 273 a 308K. A pressão a 273K é um 1 bar. Assuma variações desprezíveis dos coeficientes de expansão térmica e de compressibilidade no intervalo T e P considerado. O volume permanece constante devido às restrições externas. (1.13)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot dp$$

$$\beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$dV = -\beta \cdot V \int_{P_1}^{P_2} dp + \alpha V \int_{T_1}^{T_2} dT = 0$$

$$P_2 = P_1 + \frac{\alpha}{\beta} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$P_2 = P_1 + \frac{\alpha}{\beta} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$P_2 = 1 \text{ bar} + \frac{1.03 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}}{1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{bar}} \cdot (308 - 298) \text{ K}$$

$$P_2 = 543 \text{ bar}$$