

Termodinâmica

Exercícios resolvidos

1. Gases perfeitos – Cp e Cv

- a) Mostre que a relação entre o calor específico molar a pressão constante C_p e a volume constante C_v é dada por $C_p = C_v + k$, e determine a constante k .
- b) A energia interna de um dado sistema é apenas função da sua temperatura absoluta, como se viu $dU(T) = nC_v dT$. No caso dele ser constituído por moléculas monoatómicas $U(T) = \frac{3}{2}NK_B T$, N é o nº de moléculas e K_B a constante de Boltzmann. Determine C_v e C_p para um gás monoatômico.
- c) Porque é que $C_p > C_v$?

Resolução:

- a) Pela definição das variáveis C_p e C_v temos

$$\begin{cases} C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \\ C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \end{cases}$$

Por outro lado a 1ª lei da termodinâmica diz que $\delta Q = dU + \delta W$, sendo dU o diferencial de energia interna.

Reescrevendo a equação $\delta Q = nC_v dT + PdV$

Tanto C_p como C_v relacionam-se pela temperatura, pelo que temos de substituir o termo PdV através da equação dos gases perfeitos, $PV = nRT$. Diferenciando ficará $PdV + VdP = nRdT$, pois n e R são constantes. Como só nos interessa o caso em que a pressão é constante $VdP = 0$ e ficará então $PdV = nRdT$.

Substituindo em cima $\delta Q = nC_v dT + nRdT = n(C_v + R)dT$, que é o calor fornecido numa transformação a pressão constante. Analogamente isto poderia ser escrito da forma $\delta Q = nC_p dT$.

$$\text{Então } nC_p dT = n(C_v + R)dT \Leftrightarrow C_p = C_v + R$$

$k=R$, é a constante dos gases perfeitos $R \approx 8,314 Jmol^{-1}K^{-1}$

b) A energia interna de um dado sistema é apenas função da sua temperatura absoluta, como se viu $dU(T) = nC_v dT$. No caso dele ser constituído por moléculas monoatômicas

$U(T) = \frac{3}{2} NK_B T$, N é o nº de moléculas e K_B a constante de Boltzmann. Determine C_v e

C_p para um gás monoatômico.

$$nC_v dT = \frac{3}{2} NK_B dT \Leftrightarrow nC_v = \frac{3}{2} N \frac{R}{N_A} = \frac{3}{2} nR \Leftrightarrow C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \times 8,314 = 12,47 Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \times 8,314 = 20,79 Jmol^{-1}K^{-1}$$

c) Sendo C a quantidade de energia (calor) fornecida a uma mol de gás para que a sua temperatura aumente 1K, se a transformação se der a volume constante toda a energia disponibilizada se converte em energia interna (que faz aumentar a temperatura do gás pois $U(T)$), ao passo que se a transformação se der a pressão constante, uma parte do calor é perdido para fazer expandir o gás. Assim, para o mesmo aumento de temperatura, é preciso fornecer mais energia quando a pressão é constante, logo $C_p > C_v$.

2. Gases perfeitos – transformações isobáricas (pressão constante)

- a) A temperatura de um gás perfeito duplica durante uma transformação isobárica. Sendo $V_i = 20\text{cm}^3$ determine o seu volume no final da expansão. Qual foi o trabalho realizado se $P = 100\text{atm}$?
- b) Uma amostra de 10g de ar, que se pode considerar um gás perfeito diatômico encontra-se à temperatura ambiente de 20°C . O gás é comprimido a pressão constante até o seu volume diminuir 5%. Obter a temperatura final do sistema, o calor transferido e o trabalho realizado. $C_p = 1005\text{JK}^{-1}\text{Kg}^{-1}$

Resolução:

a) $PV = nRT$

Como P é constante podemos escrever:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \Leftrightarrow \frac{20}{T_i} = \frac{V_f}{2T_i} \Leftrightarrow V_f = 40\text{cm}^3 = 4 \times 10^{-5}\text{m}^3$$

$$W_{Vi \rightarrow Vf} = -P\Delta V = -100 \times 10^5 \times (4 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}) = -200\text{J}$$

b) $\frac{V}{T} = \text{cte}$

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \Leftrightarrow \frac{V_i}{T_i} = \frac{V_i - 0,05V_i}{T_f} \Leftrightarrow T_f = 0,95T_i = 0,95 \times (273 + 20) = 278\text{K}$$

$$\Delta Q = mC_p\Delta T = 0,01 \times 1005 \times (278 - 293) = -151\text{J}$$

$$\Delta Q = nC_p\Delta T \Leftrightarrow n = \frac{\Delta Q}{C_p\Delta T}$$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \Leftrightarrow \Delta Q = nC_v\Delta T + \Delta W = \frac{\Delta Q}{C_p\Delta T} C_v\Delta T + \Delta W \Leftrightarrow \Delta W = \Delta Q - \frac{\Delta Q}{C_p} C_v =$$

$$= \Delta Q \left(1 - \frac{C_p - R}{C_p} \right) = 15 \left(1 - \frac{1005 - 8,314}{1005} \right) = 0,12\text{J}$$

3. Gases perfeitos – transformações isotérmicas (temperatura constante)

- a) Calcular o trabalho realizado durante um processo isotérmico de um gás perfeito.
- b) Considere a compressão isotérmica de 0,10 mol de um gás perfeito a 0°C. A pressão inicial é de 1 atm e o volume final é $\frac{1}{5}$ do inicial. Determine o trabalho realizado e o calor transferido.
- c) Um gás ideal ocupa um volume de $8,0m^3$ a uma pressão de 4 atm e a uma temperatura de 300K. Expande-se o gás até à pressão final de 1 atm. Calcular o volume e temperatura finais, o trabalho realizado, o calor absorvido e a variação de energia interna para uma expansão isotérmica.

Resolução:

- a) Pela definição de trabalho de um gás perfeito $W_{Vi \rightarrow Vf} = -\int_{Vi}^{Vf} P dV$ e, da equação de estado $PV = nRT$ temos $P = nRT \frac{1}{V}$.

Substituindo no integral acima:

$$W_{Vi \rightarrow Vf} = -nRT \int_{Vi}^{Vf} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

- b) Usando a expressão obtida anteriormente $W = 0,10 \times 8,314 \times 273 \times \ln 5 = 365,3J$
 $\Delta Q = \Delta U - \Delta W = nC_v \Delta T - 365,3$ A temperatura é constante logo $\Delta Q = -365,3J$.

c) $PV = cte \quad P_i V_i = P_f V_f \Leftrightarrow V_f = \frac{4 \times 8,0}{1} = 32m^3$

$$T_f = T_i = 300K \quad P_i V_i = nRT \Leftrightarrow n = \frac{4 \times 10^5 \times 8,0}{8,314 \times 300} = 1283mol$$

$$W_{Vi \rightarrow Vf} = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) = 1283 \times 8,314 \times 300 \times \ln\left(\frac{8,0}{32}\right) = -4,4 \times 10^6 J$$

$$\Delta Q = -\Delta W = 4,4 \times 10^6 J$$

$$\Delta U = 0$$

4. Transformações adiabáticas (sem trocas de calor)

- a) 5 mol de néon gasoso a 2 atm e a 27°C são comprimidas adiabaticamente para um terço do volume inicial. Determine a pressão final e o trabalho realizado sobre o gás.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

- b) Um gás ideal expande-se adiabaticamente até um volume triplo do seu volume original. Ao fazê-lo, o gás realiza um trabalho de 720J. Quanto calor sai do gás? Qual é a alteração da energia interna do gás? A temperatura aumenta ou diminui?

Resolução:

- a) $PV^\gamma = cte$ é uma relação válida para qualquer processo adiabático.

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \Leftrightarrow P_f = P_i V_i^\gamma V_f^{-\gamma} = P_i \times (3V_i)^\gamma V_i^{-\gamma} = 2 \times 10^5 \times 3^{\frac{5}{3}} = 1,3 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$V_i = \frac{5 \times 8,314 \times (27 + 273)}{2 \times 10^5} = 0,06 \text{ m}^3 \quad k = 2 \times 10^5 \times 0,06^{\frac{5}{3}} = 1839$$

$$V_f = \frac{V_i}{3} = \frac{0,06}{3} = 0,02 \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} W_{Vi \rightarrow Vf} &= - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} k V^{-\gamma} dV = k \left(\frac{V_i^{-\gamma+1} - V_f^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right) = \\ &= 1839 \left(\frac{0,06^{-\frac{5}{3}+1} - 0,02^{-\frac{5}{3}+1}}{-\frac{5}{3}+1} \right) = 1,9 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

- b) Não sai calor nenhum do gás, já que é essa a definição de processo adiabático (sem trocas de calor). $\Delta W = -\Delta U \Leftrightarrow \Delta U = -720 \text{ J}$ A energia interna do gás diminui 720J.

A temperatura diminui pois $\Delta U = nC_v \Delta T$.

5. Nave espacial

Uma nave espacial atravessa a cintura de asteróides. Tem uma massa de ar interior m_0 ocupando um volume V à temperatura T . A certa altura um asteróide colide com a nave, fazendo um buraco de área A no casco. O ar começa a sair da nave....

Sabendo que os tripulantes só poderão sobreviver enquanto houver pelo menos metade da massa de ar inicial, quanto tempo terão eles para repararem a nave?

Resolução:

Começando pela equação de estado $PV = nRT = \frac{m}{M}RT \Leftrightarrow P = \frac{m}{MV}RT$ onde M é a massa molecular média do ar.

Por outro lado podemos aplicar a equação de Bernoulli entre um ponto no interior da nave e o ponto exterior a esta por onde o ar está a sair, sendo aí a pressão nula.

$$P = \frac{1}{2}\rho v^2 \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2P}{\rho}} = \sqrt{\frac{2mRTV}{Mvm}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Através de análise dimensional podemos escrever a taxa de perda de massa de ar por unidade de tempo como,

$$\frac{dm}{dt} = -\rho Av = -\frac{m}{V}A\sqrt{\frac{2RT}{M}} = -\kappa m, \quad \kappa = \frac{A}{V}\sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad \text{que facilmente se verifica pelas suas}$$

dimensões. Para resolver esta equação diferencial de 1ª ordem consideremos que a solução genérica é do tipo $m(t) = \beta e^{\lambda t}$, sendo β uma constante arbitrária a ser determinada pelas condições iniciais. Substituindo na equação ficará

$$\frac{d}{dt}(\beta e^{\lambda t}) = -\kappa \beta e^{\lambda t} \Leftrightarrow \beta \lambda e^{\lambda t} = -\kappa \beta e^{\lambda t} \Leftrightarrow \lambda = -\kappa$$

$$m(t) = \beta e^{-\kappa t} \quad m(0) = m_0 \Rightarrow \beta = m_0$$

$$\text{Vem finalmente } m(t) = m_0 e^{-\kappa t}, \quad \kappa = \frac{A}{V}\sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

E, quando a massa de ar se reduz a metade,

$$\frac{m_0}{2} = m_0 e^{-\kappa t} \Leftrightarrow -\kappa t = \ln\left(\frac{1}{2}\right) \Leftrightarrow t_{50\%} = \frac{1}{\kappa} \ln 2 \Leftrightarrow t_{50\%} = \frac{V}{A\sqrt{\frac{2RT}{M}}} \ln 2$$