F 320 - Termodinâmica
Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP

5ª **Lista de Exercícios. Potenciais Termodinâmicos** (08/10/2019)

1. (7.2 do Adkins) Um gás com equação de estado $p(V_m - b) = RT$ flui através de um tubo termicamente isolado no qual existe uma constrição. Ao passar pela constrição, a pressão cai de p_1 para p_2. Se a capacidade calorífica do gás a pressão constante é constante e a velocidade do fluxo longe da constrição é pequena, encontre a variação de temperatura.
2. (7.3 do Adkins) Um cilindro contém 0.1 kg de água a 15°C. Um pistão aumenta a pressão na água isotermicamente de 1 atm para 100 atm. Encontre (*a*) o trabalho feito na água pelo pistão, (*b*) o calor removido da água, (*c*) a variação na energia interna da água.

   Qual seria a variação de temperatura da água se o aumento de pressão fosse realizado adiabaticamente? [Para água a 15°C, a expansividade cúbica é 1.5×10^{-4} K^{-1} e a compressibilidade, $4,9 \times 10^{-12}$ Pa^{-1}.]
3. (7.4 do Adkins) A energia livre de um sólido de Debye pode ser escrita na forma:

$$F(T, V) = U_0(V) + Tf(\Theta/T),$$

   onde $U_0(V)$ é a energia interna no zero absoluto para o sólido com volume V, e Θ é a temperatura de Debye, uma função somente do volume. Obtenha uma expressão para a pressão, e mostre que a expansividade cúbica β_p está relacionaa com a compressibilidade isotermica κ_T pela fórmula

$$\beta_p = \frac{\kappa_T \gamma C_v}{V}, \quad \text{onde} \quad \gamma = -\frac{d(\ln \Theta)}{d(\ln V)}$$

4. (8.1 do Lemons) *Unidades de Pressão.* Complete a seguinte tabela:

	Pascal	atm	torr	mm Hg
(a)	50×10^3			
(b)		1		
(c)			10^{-6}	
(d)				30

5. (8.2 do Lemons) *Variáveis Extensivas e Intensivas de um Fluido.* A energia interna E de n moles de um fluido se relaciona com a sua pressão P e seu volume V por

$$E = aPV^2,$$

   onde $a = 2.5 \times 10^{-5}/\text{m}^3$ e $n = 5$. A energia interna do sistema, E, seu volume, V e seu número de moles n são variáveis extensivas, enquanto que

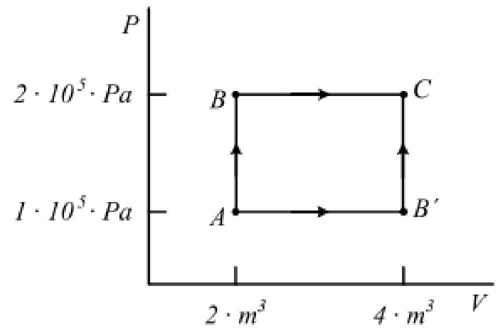

Figura 1: (Figura 8.5 do Lemons) Dois caminhos reversíveis diferentes, ABC e $AB'C$, levam o sistema do estado A para o estado C. (Usado no Problema 8.3)

a pressão do sistema P, é uma variável intensiva. Determine a dependência completa de E em P, V e n pela determinação da dependência de a em n.

6. (8.3 do Lemons) *Caminhos Reversíveis.* Um fluido é reversivelmente transformado do estado A para o estado C ao longo de dois caminhos mostrados na figura 8.5. Ao responder as questões (a)-(e) não é necessário conhecer as equações de estado do sistema.
   (a) Ao longo de quais caminhos, ABC ou $AB'C$, mais trabalho é realizado pelo sistema?
   (b) Ao longo de qual caminho mais calor é absorvido pelo sistema?
   (c) Suponha que o sistema é levado ao longo de um ciclo completo $ABCB'A$. Quanto trabalho é realizado pelo sistema? Quanto calor é absorvido pelo sistema?
   (d) Qual é a variação total na energia do sistema quando levado ao longo do ciclo $ABCB'A$?
   (e) Qual é a variação total na entropia do sistema quando levado ao longo do ciclo $ABCB'A$?
7. (8.4 do Lemons) *Trabalho Reversível.* Uma seringa fechada de um lado é composta de um pistão e um cilindro e contém um fluido. Suponha que o pistão, cujo diâmetro da seção transversal é 3.5 cm, está inicialmente a 7.0 cm do fundo do cilindro. O pistão da seringa se move sem atrito e realiza 0.50 J de trabalho enquanto lentamente comprime o fluido 3.0 mm. (Assuma que a pressão do fluido, P, é muito pouco modificada durante essa compressão). Encontre P em atm.
8. (8.5 do Lemons) *Função Caracterizadora Hipotética.* Suponha que a função caracterizadora de um fluido toma a forma:

$$E(S,V) = a\frac{S^2}{V},$$

onde a é uma constante que caracteriza o sistema hipotético particular.

(a) Determine as equações de estado que assumem a forma $T = T(S, V)$ e $P = P(S, V)$.

(b) Mostre que, como esperado, a relação de Maxwell $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ se reduz a uma tautologia.

9. (8.6 do Lemons) *Forma de Entropia da Relação Fundamental.* Reescrevemos o vínculo fundamental $dE = TdS - PdV$ na sua forma de entropia equivalente $dS = (1/T)dE + (P/T)dV$.

   (a) Encontre as formas das duas equações de estado que seguem da forma de entropia do vínculo fundamental - isto é, encontre as derivadas da varíavel dependente S em termos de suas variáveis independentes próprias E e V e então forneça expressões para T e P.

   (b) Use derivação cruzada para encontrar a relação entre as derivadas de T e P.

10. (8.7 do Lemons) *Reação Química.* Um mol do composto químico $MgCO_3$ em fase sólida decompõe em um mol de gás CO_2 e um mol de MgO sólido a temperatura constante de 900 K e pressão atmosférica através da absorção de $26,000$ cal de calor. Tanto o estado inicial quanto o final podem ser descritos com variáveis de fluidos. Os volumes molares de $MgCO_3$, MgO, e CO_2 são, respectivamente, 0.028 L, 0.011 L e 740 L. Encontre:

    (a) $\Delta H = H_f - H_i$, e

    (b) $\Delta E = E_f - E_i$.

11. (8.8 do Lemons) *Relações de Maxwell, I.* Derive as relações de Maxwell a partir do vínculo fundamental $dE = TdS - PdV$, das definições $H = E + PV$, $A = E - TS$, e $G = E + PV - TS$, e derivação cruzada.

12. (8.9 do Lemons) *Relações de Maxwell, II.* Derive as seguintes relações de Maxwell a partir de $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ e as regras recíproca, da reciprocidade e da cadeia. Liste cada regra conforme utilizada.

    (a) $(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$,

    (b) $(\partial T/\partial V)_P = -(\partial P/\partial S)_T$,

    (c) $(\partial T/\partial P)_V = (\partial V/\partial S)_T$.

13. (8.10 do Lemons) *Reciprocidade.* A equação $2x^2 + y^3z^4 = 0$ define uma relação entre as três variáveis x, y, e z. Calcule cada derivada parcial $(\partial x/\partial y)_z$, $(\partial y/\partial z)_x$, e $(\partial z/\partial x)_y$ independentemente tomando as derivadas parciais apropriadas da equação. Forme o produto

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

    e mostre que, como esperado, ele é igual a -1.

14. (8.11 do Lemons) *Identidade Termodinâmica, I.* Derive a identidade $\alpha_V = \alpha_P/P\kappa_T$ a partir da regra da reciprocidade aplicada às variáveis de fluido.

15. (8.12 do Lemons) *Energia Livre de Helmholtz.* Determine as seguintes propriedades termodinâmicas de um sistema cuja energia livre de Helmholtz, $A(T,V)$, é conhecida. Cada propriedade deve ser expressa em termos de A, suas derivadas, e as variáveis independentes T e V. Use as relações de Maxwell juntamente com as regras recíproca, da reciprocidade e da cadeia, quando necessário.
    (a) P, (b) S, (c) E, (d) C_V, (e) κ_T, (f) α_P, (g) α_V.
16. (8.13 do Lemons) *Capacidades Caloríficas* Partindo das definições de C_P e C_V, mostre que $C_P - C_V = TV\alpha_P^2/\kappa_T$.
17. (8.14 do Lemons) *Identidade Termodinâmica, II.* Mostre que $C_P/C_V = \kappa_T/\kappa_S$.
18. (8.15 do Lemons) *Variáveis Extensivas e Intensivas.* Divida as seguintes variáveis de fluido e funções das variáveis de fluido, P,V,T,E,E^2,S,PV,H, T/H,κ_T,C_V,n,$c_V = C_V/n$ e $(\partial V/\partial T)_P$ em (1) variáveis extensivas, (2) variáveis intensivas, e (3) variáveis que não são nem extensivas nem intensivas. Exiba variáveis como E^{-1} e HS que não são nem extensivas nem intensivas.

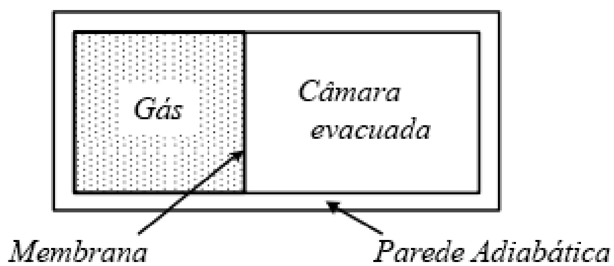

Figura 2: (Figure 8.6 do Lemons) Câmara de expansão. Quando a membrana é furada, o gás expande para o interior da câmara evacuada sem realizar trabalho ou absorver calor. Usado para medir o coeficiente de Joule $(\partial T/\partial V)_E$. (Ver Problema 8.16)

19. (8.16 do Lemons) *Coeficiente de Joule.* Inicie com o vínculo fundamental $dE = TdS - PdV$, forme cada termo em uma derivada com respeito a V com T constante, e uso a reciprocidade e uma das relações de Maxwell para derivar uma expressão para o chamado *coeficiente de Joule* $(\partial T/\partial V)_E = (P/C_V)(1 - T\alpha_V)$ onde $\alpha_V = P^{-1}(\partial P/\partial T)_V$.

    A importância dessa relação se encontre na sua aplicação para gases. O coeficiente de Joule pode ser medido em uma câmara que permite um gás se expandir isoenergeticamente em direção ao vácuo. Os coeficientes C_V e α_V são diretamente relacionados às equações de estado do sistema. Veja a figura 2.

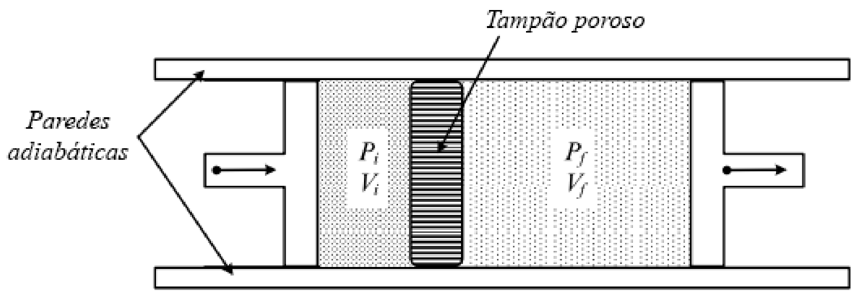

Figura 3: (Figure 8.7 do Lemons) Um sistema gasoso a esquerda do tampão poroso com volume V_i é mantido a pressão P_i pelo pistão da esquerda. Após ter passado pelo tampão, o gás é mantido a uma pressão menor, $P_f < P_i$, com volume molar maior, $V_f/n_f > V_i/n_i$, pelo pistão da direita. Por essa razão o trabalho total realizado no gás é $P_iV_i - P_fV_f$. Uma vez que as paredes do canal são adiabáticas, o gás não troca calor com seu ambiente de forma que $Q = 0$. De acordo com a primeira lei da termodinâmica, a entalpia do gás é conservada, i.e., $E_i + P_iV_i = E_f + P_fV_f$, enquanto ele passa pelo tampão. (Usado no problema 8.17)

20. (8.17 do Lemons) *Coeficiente de Joule-Thomson.* Inicie com o vínculo fundamental $dH = TdS + VdP$, forme cada termo em uma derivada com relação a P com T constante, e use uma das relações de Maxwell para derivar uma expressão para o chamado *coeficiente de Joule-Thomson* $(\partial T/\partial P)_H = (V/C_P)(T\alpha_P - 1)$ onde $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ e a expansividade isobáricas $\alpha_P = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$.

    A importância dessa relação se encontra na sua aplicação para gases. O coeficiente de Joule-Thomson é medido forçando um gás através de um canal parcialmente parado como um tampão poroso, como ilustrado na figura 8.7. O gás conserva sua entalpia enquanto se move através do tampão. O coeficiente C_P é diretamente medido, e a expansividade isobárica α_P é diretamente relacionada às equações de estado do sistema.

21. (8.18 do Lemons) *Sólido Incompressível.* Suponha que um bloco de um sólido incompressível (isto é, com volume constante V) está sujeito a um aumento de pressão reversível adiabático de P_i para P_f. Mostre que a razão da sua temperatura final, T_f, para sua temperatura inicial, T_i, é dado por

$$\frac{T_f}{T_i} = \exp\left[\frac{V\alpha_P}{C_P}(P_f - P_i)\right]$$

22. (7-3 do Sears-Salinger) Mostre que se a energia livre de Helmholtz F é

conhecida como uma função de V e T, então a entalpia H pode ser escrita

$$H = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

e a energia livre de Gibbs G pode ser escrita

$$G = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

23. (7-6 do Sears-Salinger) A função de Gibbs específica de um gás é dada por:

$$g = RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - AP,$$

onde A é uma função somente de T. (a) Derive expressões para as equações de estado do gás e sua entropia específica. (b) Derive expressões para os outros potenciais termodinâmicos. (c) Derive expressões para c_P e c_v. (d) Derive expressões para a compressibilidade isotérmica e a expansividade. (c) Derive uma expressão para o coeficiente de Joule-Thomson (ver exercício 20).

24. (7-7 do Sears-Salinger) A função de Gibbs específica de um gás é dada por:

$$g = -RT\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) + Bv,$$

onde B é uma função somente e T. (a) Mostre explicitamente que essa forma da função de Gibbs não especifica completamente as propriedades do gás. (b) Que informação adicional é necessária para que as propriedades do gás possam ser especificadas completamente?

25. (7-10 do Sears-Salinger) Definimos uma propriedade de um sistema, representada por Φ, que é dada pela equação:

$$\Phi = S - \frac{U + PV}{T}.$$

Mostre que

$$\begin{aligned} V &= -T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T, \\ U &= T\left[T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T\right], \\ S &= \Phi + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P. \end{aligned}$$