F 320 - Termodinâmica
Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP

6ª **Lista de Exercícios. Aplicações para sistemas simples**

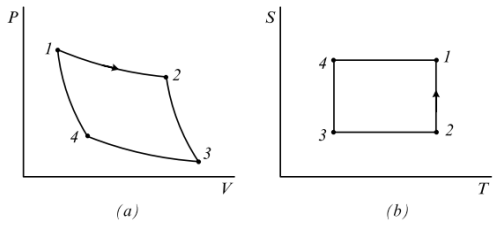

Figura 1: (Figura 9.2 do Lemons) Diagramas de variáveis de estado para o Ciclo de Carnot

1. (9.7 do Lemons) *Ciclo de Carnot com Gás Ideal.* Suponha que n moles de um gás ideal para o qual $E = C_V T$ é a substância utilizada em um ciclo de Carnot operando entre reservatórios com temperaturas T_C e $T_H > T_C$, como ilustrado na figura 9.2. Os subscritos $1, 2, 3$ e 4 denotam os estados nos quais as adiabáticas e isotermas se interceptam. Nesse caso, $T_H = T_1 = T_2$, $T_C = T_3 = T_4$, $S_2 = S_3$, e $S_4 = S_1$. Além disso, $\gamma = C_P/C_V$. Determine o seguinte em termos de $n, T_H, T_C, V_1, V_2, V_3, V_4$ e C_V.
   (a) O trabalho $W_{1\to 2}$ realizado pelo gás ideal durante o processo isotérmico $1 \to 2$.
   (b) O calor Q_H absorvido pelo gás ideal durante o processo isotérmico $1 \to 2$.
   (c) O trabalho $W_{2\to 3}$ realizado pelo gás ideal durante o processo adiabático $2 \to 3$.
   (d) O trabalho total W realizado pelo gás ideal em um ciclo.
   (e) A eficiência W/Q_H do ciclo implicada pelas respostas às partes (b) e (d). Mostre que essa eficiência é consistente com a eficiência, $1 - T_C/T_H$, de um ciclo de Carnot.

   [Dica: Você vai ter que usar as equações de estado de um gás ideal e os resultados do problema 9.3a. do Lemons]

2. (9.8 do Lemons) *Expansão Joule.* Um gás ideal para o qual $E = C_V T$ está confinado ao lado esquerdo de uma câmara envolta por uma parede adiabática, como mostrado na figura 8.6. O lado direito está evacuado. A divisão entre os compartimentos é perfurada, e o fluido rapidamente e irreversivelmente ocupa a câmara toda. O volume e a pressão dos n moles desse gás no estado inicial são V_i e P_i. O volume final é V_f. Expresse o seguinte em termos de V_i, V_f, P_i e n.

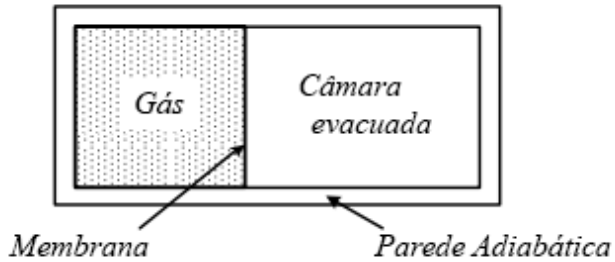

Figura 2: (Figure 8.6 do Lemons) Câmara de expansão. Quando a membrana é furada, o gás expande para o interior da câmara evacuada sem realizar trabalho ou absorver calor. Usado para medir o coeficiente de Joule $(\partial T/\partial V)_E$.

(a) A variação na energia ΔE do gás ideal.
(b) A variação na entropia ΔS.
(c) A pressão final P_f.
(d) A temperatura final T_f.

3. (9.10 do Lemons) *Sólido à temperatura ambiente.* A função caracterizadora da energia para um sólido à temperatura ambiente é

$$E(S,V) = \frac{(V-V_0)^2}{2\kappa_{T_0}V_0} + E_0 \exp\left(\frac{S}{C_V} - \frac{\alpha_{P_0}V}{C_V\kappa_{T_0}}\right),$$

em que E_0 é uma constante de integração arbitrária com unidades de energia.

(a) Mostre que as duas equações de estado para um sólido à temperatura ambiente, $P = \alpha_{P_0}T/\kappa_{T_0} + (1 - V/V_0)/\kappa_{T_0}$ e $E = C_V T + (V - V_0)^2/(2\kappa_{T_0}V_0)$, podem ser geradas a partir de $E(S,V)$ e derivadas apropriadas de $E(S,V)$.
(b) Integre essas duas equações de estado do sólido à temperatura ambiente e, dessa maneira, obtenha sua função caracterizadora da energia.

4. (9.11 do Lemons) *Radiação de Cavidade, I.* Mostre que a equação de estado de energia para a radiação de cavidade, $E/V = aT^4$, em que a é uma constante, segue diretamente da equação de estado de pressão, $P = E/3V$, do vínculo fundamental $dE = TdS - PdV$, e da condição $(\partial/\partial V)(E/V)_T = 0$.

5. (9.12 do Lemons) *Radiação de Cavidade, II.*

(a) Mostre que a função caracterizadora $E(S,V)$ para a radiação de cavidade é dada por $E(S,V) = (3S/4)^{4/3}/(aV)^{1/3}$.
(b) Mostre que suas duas equações de estado, (9.28) e (9.36), seguem das derivadas apropriadas dessa função.

6. (9.13 do Lemons) *Radiação de Cavidade Adiabática.* Mostre que quando uma região preenchida com radiação de cavidade quasistaticamente e adiabaticamente expande ou contrai, as quantidades $TV^{1/3}$ e $PV^{4/3}$ permanecem constante.

7. (9.14 do Lemons) *Ciclo de Carnot com Radiação de Cavidade.* A radiação de cavidade, descrita pelas equações de estado $P = E/3V$ e $E/V = aT^4$, é a substância de um ciclo de Carnot operando entre reservatórios com temperaturas T_C e $T_H > T_C$, como ilustrado na figura 9.2. Os subscritos $1, 2, 3$ e 4 denotam os estados nos quais as adiabatas e isotermas se interceptam. Nesse caso, $T_H = T_1 = T_2$, $T_C = T_3 = T_4$, $S_2 = S_3$, e $S_4 = S_1$. Determine o seguinte em termos de T_H, T_C, V_1, V_2, V_3, e V_4.

   (a) O trabalho $W_{1\to 2}$ realizado pela radiação de cavidade durante a expansão isotérmica $1 \to 2$.

   (b) O calor Q_H absorvido pela radiação de caivdade durante a expansão isotérmica $1 \to 2$.

   (c) O trabalho $W_{2\to 3}$ realizado pela radiação de cavidade durante o processo adiabático $2 \to 3$.

   (d) O trabalho total W realizado pela radiação de cavidade durante um ciclo.

   (e) A eficiência W/Q_H do ciclo implicada pelas respostas às partes (b) e (d). Mostre que essa eficiência é consistente com a eficiência, $1 - T_C/T_H$, de um ciclo de Carnot.

   [Dica: Você vai ter que usar as equações de estado da radiação de cavidade e os outros resultados do problema 9.12. do Lemons]

8. (10.2 do Lemons) *Material Paramagnético.* Mostre que a energia, E, de um material paramagnético que obedece a lei de Curie é uma função somente da temperatura, T. Trabalhe somente com o que sabemos sobre materiais paramagnéticos.

9. (10.3 do Lemons) *Relações de Maxwell no Magnetismo.* Encontre as quatro relações de Maxwell entre as derivadas parciais de primeira ordem das variáveis de materiais paramagnéticos T, S, B_0, e B_m, implicadas pelo vínculo fundamental $dE = TdS + (B_0/\mu_0)dB_m$. Gere essas com as regras da reciprocidade, da recíproca e da cadeia.

10. (10.4 do Lemons) *Trabalho Superficial* A tensão superficial da água, σ, é 0.073 N/m quando $T = 298$ K. Quando trabalho reversível é necessário para espalhar uma gota esférica de água de 3.0 mm de raio em uma folha circular que possui 50 cm de diâmetro? (Nota: uma folha tem duas superfícies.)

11. (10.5 do Lemons) *Calor Específico de Superfície Constante.* Mostre que a energia caracterizadora $E(S, A) = cAT_c \exp(S/A)$ é consistente com as equações de estado, $E = cAT$ e $\sigma = cT \ln(T_c/T)$, para uma superfície.

12. (10.6 do Lemons) *Equação de Eötvös.* A equação de estado de Eötvös para a tensão superficial é $\sigma(T) = \sigma_0(1 - T/T_c)$, em que $T \leq T_c$. Mostre

que, dada a equação de estado de Eötvös e o contexto da figura teórica dada na primeira parte da seção 10.4,

(a) a energia interna $E = \sigma_0 A$, e

(b) a entropia $S = \sigma_0 A/T_c$.

13. (10.8 do Lemons) *Potencial Químico de um Gás Ideal, I.* Verifique que a equação

$$\mu(S,V,n) = e_0 \frac{\exp\left(\dfrac{S - ns_0}{nc_V}\right)}{\left(\dfrac{V}{nv_0}\right)^{R/c_V}} \left[1 - \frac{(S - nR)}{nc_V}\right]$$

segue diretamente de $\mu = (E - TS + PV)/n$ e o que sabemos do capítulo 9 sobre o gás ideal.

14. (10.9 do Lemons) *Potencial Químico de um Gás Ideal, II.* O potencial químico de um gás ideal, $\mu(S,V,n)$, pode ser deduzido diretamente da derivada parcial, $(\partial E/\partial n)_{S,V}$, da energia de um gás ideal, $E(S,V,n)$, na qual o número de moles do sistema aparece como uma variável explícita. Para fazer isso primeiro precisamos reescrever $E(S,V)$ como encontrado na equação 9.13, isto é,

$$\frac{E(S,V)}{E_0} = \frac{\exp\left(\dfrac{S - S_0}{C_V}\right)}{\left(\dfrac{V}{V_0}\right)^{nR/C_V}},$$

em termos das quantidades específicas $c_V = C_V/n$, $e_0 = E_0/n$, $s_0 = S_0/n$, e $v_0 = V_0/n$ que são independentes das variáveis S, V, e n. Mostre, então que integrando $\mu = (\partial E/\partial n)_{S,V}$ reproduzimos o resultado $\mu = G/n$ encontrado em 10.35.

15. (8.11 do Adkins) Mostre que para um gás obedecendo a equação de Van der Waals: $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$, $T(V_m - b)^{R/C_{mV}}$ é constante em uma expansão adiabática reversível desde que C_{mV} seja independente da temperatura.

16. (8.19 do Adkins) Uma amostra de alumem ferrico de amônio, um sal paramagnético, deve ser resfriada de 4.0 K para 0.5 K através de uma desmagnetização adiabática. Que campo magnético é necessário, dado que nesse intervalo de temperaturas

$$C_m/R = 1.4 \times 10^{-4}(T/\mathrm{K})^3 - 7.0 \times 10^{-3}(T/\mathrm{K})^{-2}$$

e $\chi = 0.19/(T/\mathrm{K})$? [O volume molar do alumem ferrico de amônio é 2.82×10^{-4} m^3.]

17. (8.27 do Adkins) Um gás ideal paramagnético obedece a lei de Curie: $\chi_m = a/T$, em que χ_m é a susceptibilidade e a é uma constante. Um volume V_0 do gás é colocado em um campo magnético com densidade de fluxo B_0, que então é reduzida adiabaticamente para zero. Como o volume deve ser mudado como função do campo para que a temperatura do gás permaneça constante?

18. (8.3 do Sears-Salinger) Para um sistema aberto de dois componentes $dU = TdS - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$. (a) Deduza uma expressão similar para dG, e (b) deduza as relações de Maxwell para esse sistema a partir dela.

19. (8.4 do Sears-Salinger) (a) Mostre que

$$-SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Essa equação é conhecida como a equação de Gibbs-Duhem. (b) Para um sistema de dois componentes use a equação de Gibbs-Duhem para mostrar que

$$x\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,P} + (1-x)\left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x}\right)_{T,P} = 0,$$

em que $x = n_a/(n_a + n_b)$. Essa equação expressa a variação do potencial químico com a composição. [Dica: Expresse μ em termos de P, T e x e note que $(\partial \mu_a/\partial P)_{T,x} = v_a$, etc.]

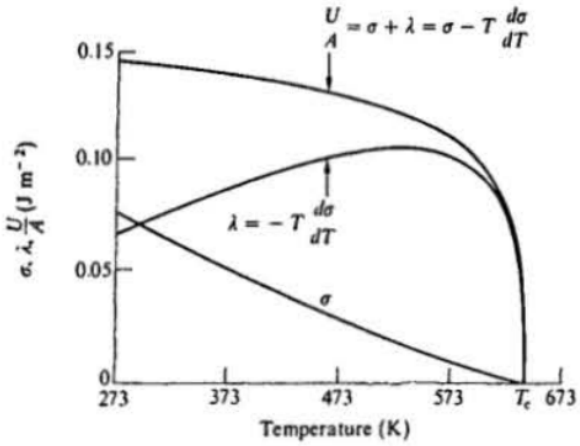

Figura 3: (Figure 8.2 do Sears-Salinger) Tensão superficial σ, "calor latente" λ, e energia superficial por unidade de área U/A, para água, como função da temperatura.

20. (8.12 do Sears-Salinger) A equação de estado para uma película superficial pode ser escrita como $\sigma = \sigma_0(1 - T/T_c)^n$ em que $n = 1.22$ e σ_0 é uma constante. (a) Assuma que essa equação vale para água e use os dados da figura 8.2 para determinar σ_0. (b) Determine os valores de λ, c_A e s em $T = 373K$. (c) Calcule a variação de temperatura conforme a área da película aumenta de 0 para $2 \times 10^{-3}\text{m}^2$ adiabaticamente.

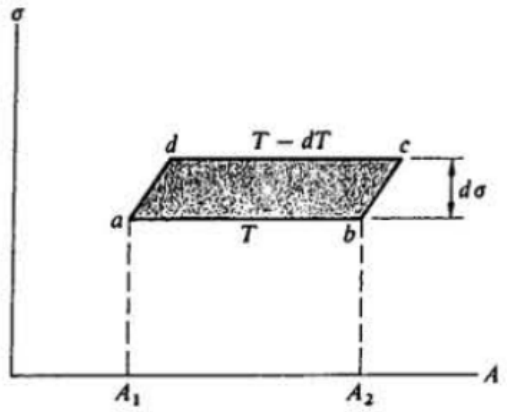

Figure 8–12

21. (8.13 do Sears-Salinger) Considere que uma película de sabão é carregada ao longo de um ciclo de Carnot consistindo de um aumento isotérmico na área a temperatura T, um aumento adibático infinitesimal na área no qual a temperatura diminui para $T - dT$, e retornando para o estado inicial através de uma diminuição isotérmica na área seguida de uma diminuição adiabática infinitesimal na área, como mostrado na figura 8.12. (a) Calcule o trabalho realizado pela película durante o ciclo. (b) Calcule o calor absorvido pela película no ciclo. (c) Deduza a equação

$$\lambda = -T\frac{d\sigma}{dT}$$

considerando a eficiência do ciclo. (d) Esboce o ciclo em um diagrama T-S.