Mecânica Estatística - IFUSP - 13/8/2023
primeira série de exercícios

- revisão de conceitos da termodinâmica

1- Determinada quantidade de um gás ideal diatômico, definido pelas equações de estado $pV = nRT$ e $U = \frac{5}{2}nRT$, é aquecida lentamente, a volume contante, desde o ponto A, com volume $V_A = 1m^3$ e pressão $p_A = 0,1\,Pa$, até o ponto B, com $V_B = V_A = 1\,m^3$ e $p_B = 12,8\,Pa$. Em seguida o gás se expande adiabaticamente, até o ponto C, atingindo a mesma pressão do ponto inicial A ($p_C = p_A = 0,1\,Pa$). Finalmente o ciclo é fechado através de um processo termodinâmico isobárico, levando o sistema de C até A.

(a) Esboce o diagrama desse ciclo no plano $p - V$.

(b) Mostre que a equação de uma adiabática desse sistema no plano $p-V$ é dada por

$$pV^\gamma = C.$$

Qual o valor das contantes γ e C? Qual o volume V_C no ponto C?

(c) Preencha a tabela abaixo, com o trabalho realizado, ΔW, e o calor absorvido pelo sistema, ΔQ, nos vários trechos desse ciclo.

	$A \to B$	$B \to C$	$C \to A$
ΔW			
ΔQ			

Os seus resultados devem levar em conta o caráter cíclico do processo e estar de acordo com a primeira lei da termodinâmica (conservação da energia)!

(d) Preencha a tabela abaixo com os balanços energético (variação da energia interna, ΔU) e entrópico (variação da entropia, ΔS) desse sistema, supondo que o processo global seja reversível. Os resultados para a entropia devem ser expressos em termos do número de moles n e da constante dos gases R.

	$A \to B$	$B \to C$	$C \to A$
ΔU			
ΔS			

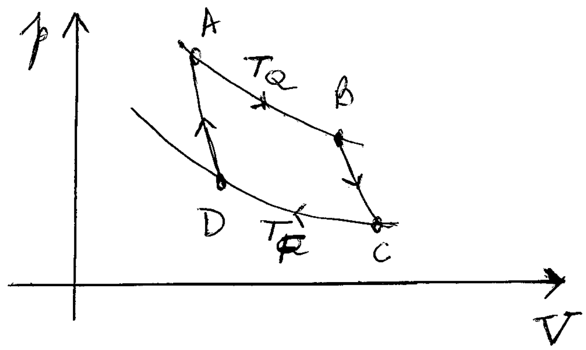

Figure 1: No diagrama $p-V$, o ciclo de Carnot, $A \to B \to C \to D \to A$, é formado por duas isotermas, a temperaturas T_Q e T_F, e por duas adiabáticas.

(e) Qual o rendimento da máquina térmica representada por esse ciclo?

2- O ciclo de Carnot foi desenhado por Clapeyron no diagrama $p-V$ (ver a figura). Esse ciclo é formado por duas isotermas, a temperaturas T_Q e T_F, e duas adiabáticas. Em contato com a fonte quente a temperatura T_Q, o sistema auxiliar recebe uma quantidade de calor Q_Q e executa trabalho através da expansão isotérmica. Atingido certo volume, a fonte quente é removida e o sistema continua se expandindo sem trocas de calor (adiabaticamente) até atingir a temperatura T_F da fonte fria. Atingida a temperatura T_F, o sistema é colocado em contato com a fonte fria, cede calor e é comprimido (recebe trabalho) até atingir um determinado volume. Nesse ponto a fonte fria é removida e o sistema evolui adiabaticamente até voltar ao estado inicial e completar um ciclo de operação.

Suponha que o sistema auxiliar seja constituído por um mol de um gás ideal monoatômico clássico, ou seja, que $pV = nRT$ e $U = (3/2)\, nRT$, com $n = 1$

(a) Mostre que a equação da curva adiabática no plano $p-V$. é dada por

$$pV^{\gamma} = \text{constante}.$$

Qual o valor da constante γ?

(b) Preencha a tabela abaixo, indicando as expressões do calor ΔQ absorvido pelo sistema, do trabalho realizado ΔW, da variação da energia interna ΔU e da variação da entropia ΔS, ao logo de cada trecho do ciclo de Carnot. Expresse as suas respostas em termos das temperaturas T_Q e T_F, da razão V_B/V_A entre os volumes nos estados A e B, e da constante universal dos gases R.

$$\begin{pmatrix} & \Delta Q & \Delta W & \Delta U & \Delta S \\ A \rightarrow B & & & & \\ B \rightarrow C & & & & \\ C \rightarrow D & & & & \\ D \rightarrow A & & & & \end{pmatrix}$$

Verifique explicitamente o balanço total da energia interna e da entropia. Mostre que o rendimento η do ciclo é dado pela expressão de Carnot.

(c) *** Na época de Laplace, Carnot e Clapeyron, ainda no contexto da teoria do calórico, foi possível obter a equação para uma adiabática no plano $p - V$. Suponha (erroneamente, é claro) que o calor (calórico) seja uma função de estado, $Q = Q(p, V)$, e que os calores específicos (a volume ou a pressão fixos) sejam constantes. Mostre que ainda obtemos a mesma expressão $pV^\gamma =$ constante. Veja o artigo do conhecido historiador da ciência Thomas Kuhn, Caloric theory of adiabatic compression, Isis 49, 132 (1958).

(d) *** No contexto da teoria do calórico, também foi possível obter a razão entre as compressibilidades isotérmica κ_T e adiabática, κ_S, de um gás ideal. Modernamente, essas compressibilidades são definidas pelas relações

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}; \qquad \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N},$$

em que o sinal de menos é introduzido para que os valores sejam positivos (pois não é possível que o volume de um sistema em equilíbrio termodinâmico aumente com a pressão aplicada!). No contexto do calórico, a entropia S deve ser substituída pela quantidade de calórico Q. Verifique o resultado muito conhecido,

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{c_p}{c_V} = \gamma,$$

que proporcionou a correção de um erro famoso de Newton sobre o valor da velocidade de propagação do som no ar.

****** desafios!!**

3- Um fluido simples é caracterizado pelas equações de estado

$$u = pv \qquad \text{e} \qquad p = AT^c,$$

em que u e v são a energia interna e o volume por mol, p é a pressão, T é a temperatura absoluta, $A > 0$ é uma constante positiva e c é determinado expoente constante.

(a) Obtenha o valor do expoente c para que essas equações de estado representem de fato um sistema termodinâmico. Qual é a equação fundamental desse sistema na representação da entropia?

(b) Qual é a equação fundamental na representação de Helmholtz?

4- Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz por partícula, $f = f(T, v)$, em que T é a temperatura e v é o volume específico, para um sistema simples que obedece as equações de estado

$$u = \frac{3}{2}pv; \qquad p = AvT^4,$$

em que p é a pressão e A é uma constante.

5- Obtenha uma expressão para a energia livre de Gibbs por partícula, $g = g(T, p)$, para um sistema simples caracterizado pela "equação fundamental"

$$\left(\frac{1}{N}S - s_0\right)^4 = A\frac{VU^2}{N^3},$$

em que S é a entropia, s_0 e A são constantes, V é o volume, U é a energia interna e N é o número de partículas.

6- O potencial químico de um fluido simples, com um único componente, é dado pela expressão

$$\mu = \mu_o(T) + k_B T \ln \frac{p}{p_o(T)},$$

em que T é a temperatura, p é a pressão, k_B é a constante de Boltzmann, e as funções $\mu_o(T)$ e $p_o(T)$ são bem comportadas. Mostre que esse sistema obedece a "lei de Boyle", $pV = Nk_BT$. Obtenha uma expressão para o calor específico a pressão constante. Quas são as expressões para a compressibilidade isotérmica, o calor específico a volume constante, e o coeficiente de expansão térmica? Obtenha a energia livre de Helmholtz por partícula, $f = f(T, v)$.

7- Considerando um fluido simples de um único componente, prove a desigualdade famosa

$$c_p \geq c_v,$$

em que c_p e c_V são os calores específicos a pressão e a volume consantes respectivamente.

8- A partir de argumentos de estabilidade termodinâmica, mostre que a entalpia de um fluido simples é uma função convexa da entropia e côncava da pressão.

9-*** Mostre que a entropia por mol de um fluido simples, $s = s(u, v)$, é uma função côncava das suas variáveis. Supondo que não haja singularidades, basta analisar o sinal da forma quadrática

$$d^2 s = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}(du)^2 + \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} du dv + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}(dv)^2 .$$

***** outro desafio**

revisão de 13/08/2023