



Lista 01

Revisão de Tópicos de Termodinâmica

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA
4302401 - MECÂNICA ESTATÍSTICA
SILVIO R. A. SALINAS
3 DE AGOSTO DE 2023

Bruno G. F. da Silva
NºUSP 12556980
brunogfdsilva@usp.br

Instituto de Física - USP
Rua do Matão, N. 1371, CEP 05508-090
Cidade Universitária, São Paulo - Brasil

Conteúdo

1	Questão 1-	1
2	Questão 2-	3
3	Questão 3-	5
3.1	Letra (a)	5
3.2	Letra (b)	5
3.3	Letra (c)	6
3.4	Letra (d)	7
3.5	Letra (e)	8
4	Questão 4-	9
4.1	Letra (a)	9
4.2	Letra (b)	10
4.3	Letra (c)***	12
4.4	Letra (d)***	13
5	Questão 5-	14
6	Questão 6-	15
7	Questão 7-	16
8	Questão 8-	18
9	Questão 9-	19
10	Questão 10-***	20

Questão 1-

A equação de Fourier, ou equação do calor, introduzida por Fourier no seu texto famoso de 1822, ainda constitui um dos exemplos mais significativos de uma equação diferencial linear com derivadas parciais.

Fourier parte da “lei do resfriamento dos corpos”, que pode ser escrita com a notação moderna do cálculo vetorial,

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T,$$

em que $\vec{J}$ é um vetor fluxo do calor, a constante κ é o coeficiente de transmissão térmica, e tanto $\vec{J}$ quanto a temperatura T são funções da posição $\vec{r}$ e do tempo t .

Considerando um sistema contido num volume V , englobado por uma superfície fechada S , Fourier escreve a “lei da conservação do calórico”, que é dada pela expressão matemática

$$\oint_{S(V)} \vec{J} \cdot d\vec{S} = -\frac{d}{dt} \int_V u dV,$$

em que $u = c\rho T$ é uma densidade de calórico, escrita em termos do calor específico c e da densidade de massa do material ρ , que são duas outras constantes.

Utilize teoremas do cálculo vetorial para obter a equação de Fourier,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \vec{\nabla}^2 T.$$

Qual a forma da constante k ? Escreva essa equação em coordenadas cartesianas, com a notação moderna para as derivadas parciais, que não era usada por Fourier...

Resposta:

Tomando a Lei da Conservação do Calórico, pelo bom comportamento de u , pode-se introduzir a derivada parcial na integral volumétrica, e portanto temos:

$$\oint_{\partial V} \vec{J} \cdot d\vec{S} = -\frac{d}{dt} \int_V u dV = -\int_V \frac{\partial u}{\partial t} dV = -\int_V c\rho \frac{\partial T}{\partial t} dV \quad (1.1)$$

Agora pelo Teorema de Gauss (ou do Divergente), é provado que:

$$\oint_{\partial V} \vec{F} \cdot d\vec{S} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{F} dV$$

Aplicando o teorema no resultado 1.1, nota-se que:

$$\oint_{\partial V} \vec{J} \cdot d\vec{S} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV = - \int_V c\rho \frac{\partial T}{\partial t} dV$$

Por ser bem comportada: $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -c\rho \frac{\partial T}{\partial t}$ (1.2)

Agora pela lei do resfriamento dos corpos, sabe-se que:

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T \implies \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\kappa \vec{\nabla}^2 T$$
 (1.3)

Sendo assim, aplicando a equação 1.3 na 1.2, é possível conseguir:

$$-\kappa \vec{\nabla}^2 T = -c\rho \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$\implies \boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = k \vec{\nabla}^2 T = \frac{\kappa}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)}$$

Obtendo assim a Equação de Fourier, e descobrindo que :

$$\boxed{k = \frac{\kappa}{c\rho}}.$$

Questão 2-

Utilize as propostas de Maxwell e Clausius sobre a teoria cinética de um gás diluído para deduzir a lei do resfriamento,

$$J = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right),$$

aplicada a um sistema contido dentro de um cilindro de paredes isolantes, em que J é o fluxo de calor e $T = T(x, t)$ é a temperatura em função da posição x ao longo do eixo do cilindro e do tempo t .

Em particular, verifique a relação

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda c,$$

em que $n = N/V$ é a densidade de partículas, $\bar{v}$ é uma velocidade típica, λ é o livre caminho médio, e c é o calor específico. Considerando partículas de raio a e usando as expressões conhecidas da teoria cinética, verifique a relação

$$\kappa = \frac{c \bar{v}}{12 \pi a^2} \propto T^{1/2}$$

mostrando que a condutividade do gás aumenta com a raiz da temperatura e não depende da pressão! Maxwell obteve um resultado análogo para o coeficiente de viscosidade de um gás diluído, que também aumenta com a raiz da temperatura e não depende da pressão. Nesse caso o resultado não é nada intuitivo, pois seria natural esperar que a viscosidade diminuísse com a temperatura e aumentasse com a pressão. Conta-se que o próprio Maxwell tratou de realizar experiências com gases (suficientemente diluídos) para verificar essa relação.

Resposta:

Inicialmente, fazendo uma série de considerações e simplificações:

- Considerando um cilindro de paredes isolantes, raio $2a$ e de seção transversal ΔS na posição x , pelo qual partículas passarão em um tempo Δt e que a energia cinética ($\epsilon = \epsilon(x \pm \lambda)$) depende de $T = T(x, t)$ (Partículas vindas da esquerda(-) e da direita(+)).
- Considerando uma densidade de partículas $n = N/V$, uma velocidade típica $\bar{v}$, um comprimento λ entre duas colisões sucessivas (livre caminho médio) e levando em conta apenas um dos sentidos no qual as partículas fluem.

Temos que, seguindo o **Modelo de Krönig-Clausius** e pela **Teoria Cinética dos Gases**:

$$\Delta N = \frac{1}{6}n(\bar{v}\Delta t)\Delta S, \quad \epsilon = \frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\bar{v} = cT, \quad \lambda = \frac{1}{4\pi a^2 n} \quad (2.1)$$

com c sendo o **Calor Específico**.

Sendo assim, para o **Fluxo de Energia Cinética** ($\epsilon(x \pm \lambda)$) adquirida devido às partículas (ΔN) que atravessam de ΔS no intervalo Δt , tem-se que:

$$J = \frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} [\epsilon(x - \lambda) - \epsilon(x + \lambda)] \quad (2.2)$$

Devido à infinitesimalidade de λ , expandindo em Taylor e desprezando termos de ordem maior ou igual à 2ª, aplicando na equação 2.2, obtem-se:

$$J = \frac{1}{6}n(\bar{v}\Delta t)\Delta S \frac{1}{\Delta S \Delta t} \left[-2\lambda \left(\frac{\Delta \epsilon}{\Delta x} \right) \right] = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda \frac{\Delta \epsilon}{\Delta x}$$

Utilizando a relação de energia dada pela 2.1, é possível ver que, generalizando:

$$J = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c \frac{\Delta T}{\Delta x} \Rightarrow \boxed{J = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}}$$

Onde

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c} \quad (2.3)$$

é a **Condutividade Térmica**, específica de cada material.

Utilizando a expressão para o **Livre Caminho Médio** e para a **Energia Cinética Média** dados na 2.1 e aplicando-o na definição 2.3, tem-se:

$$\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c = \frac{c\bar{v}}{12\pi a^2} = \sqrt{\frac{c^2}{12\pi a^2} \frac{2T}{m}}$$

Demonstrando que a condutividade do gás aumenta com a raiz da temperatura e não depende da pressão, ou seja:

$$\boxed{\kappa = \frac{c\bar{v}}{12\pi a^2} \propto T^{1/2}}$$

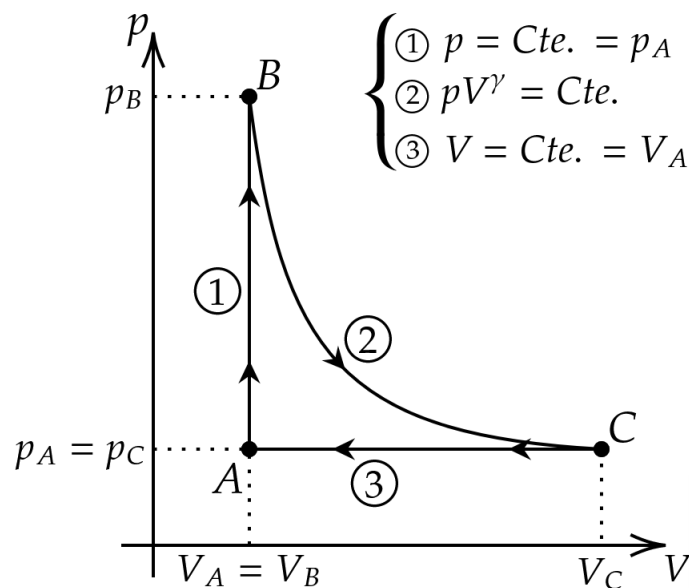
Questão 3-

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

Letra (a)

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

Resposta:



Letra (b)

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

$$pV^\gamma = C$$

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

Resposta:

Pela Função de Estado da energia interna U , temos que

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (3.1)$$

Agora, com base nas informações dadas, é possível estabelecer uma dependência da pressão (p) em função da energia interna (U) e do volume (V), baseando-se em $pV = NRT$:

$$U = \frac{5}{2}NRT = \frac{5}{2}pV \implies p = \frac{2}{5} \frac{U}{V}$$

Aplicando esse resultado na equação 3.1, temos que:

$$\begin{aligned} dU = -pdV &\implies dU = \frac{2}{5} \frac{U}{V} dV \implies \int \frac{dU}{U} = \int \frac{2}{5} \frac{dV}{V} \\ &\implies \ln U = -\frac{2}{5} \ln V + K_1 = \ln K_2 V^{-2/5} \\ &\implies U = K_2 V^{-2/5} = \frac{5}{2} pV \\ &\implies \boxed{pV^{7/5} = K_2 \frac{2}{5} = C} \end{aligned}$$

Sendo assim, ao analisar o resultado, nota-se que $\gamma = 7/5$ e, em busca de C , podemos aplicar a equação em um ponto da adiabática com volume e pressão conhecidos, neste caso, o ponto B :

$$p_B V_B^{7/5} = K_2 \frac{2}{5} \implies K_2 = \frac{5}{2} p_B V_B^{7/5} = \frac{5}{2} 12,8 Pa \cdot m^3$$

Portanto, tem-se que $C = 12,8 Pa \cdot m^3$. Por fim, para encontrar o volume no ponto C , lembrando que $p_C = p_A$, é possível realizar:

$$\boxed{V_C = \sqrt[7/5]{\frac{12,8}{p_A}} = 32 m^3}$$

Letra (c)

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

	A → B	B → C	C → 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)!

Resposta:

Previamente, é possível dizer que como a etapa $A \rightarrow B$ consiste em um aumento de pressão sem alterações no volume ($dV = 0$), e é conhecido que $dW = -pdV$, tem-se que o trabalho realizado na mesma é **nulo**. Também é possível dizer que a variação de calor na etapa $B \rightarrow C$ é **nula**, visto que a mesma se apresenta como uma curva adiabática ($dQ = 0 = dS$).

Para os trabalhos realizados/recebidos nas etapas $B \rightarrow C$ e $C \rightarrow A$, temos que, usando a função de estado $p(V)$ de cada curva:

$$dW = -pdV \Rightarrow \int_B^C dW = \int_B^C C \frac{1}{V^{7/5}} dV = -\frac{5C}{2} \left(\frac{1}{x^{2/5}} \right) \Big|_{V_B=1}^{V_C=32} \Rightarrow \boxed{\Delta W_{BC} = 24 \text{ J}}$$

$$\Rightarrow \int_C^A dW = - \int_C^A pdV = 0.1 \cdot \int_{V_C=32}^{V_A=1} dV \Rightarrow \boxed{\Delta W_{CA} = -3.1 \text{ J}}$$

Para as variações de calor, é possível utilizar a a 1ª Lei da termodinâmica ($\Delta U = \Delta Q - \Delta W$), e assim, para $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow A$, obtém-se:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \Rightarrow \Delta \left(\frac{5}{2} pV \right) + \Delta W = \frac{5}{2} (p_B V_B - p_A V_A) + \Delta W \Rightarrow \boxed{\Delta Q_{AB} = 31.75 \text{ cal}}$$

$$\Rightarrow \Delta \left(\frac{5}{2} pV \right) - 3.1 = \frac{5}{2} (p_A V_A - p_C V_C) - 3.1 \Rightarrow \boxed{\Delta Q_{CA} = -10.85 \text{ cal}}$$

Portanto, temos que a tabela final é:

Tabela 1: Trabalho realizado e calor trocado

	A → B	B → C	C → A
ΔW	0	24	-3.1
ΔQ	31.75	0	-10.85

Letra (d)

Preencha a tabela abaixo com os balanços energéticos (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 → B	B → C	C → A
ΔU			
ΔS			

Resposta:

A partir de resultados do item anterior, já é possível inferir que $\Delta U_{AB} = \Delta W_{AB} = 31.75$ e $\Delta U_{CA} = \Delta Q_{CA} - \Delta W_{CA} = -10.85 - (-3.1) = -7.75$, além de ser evidente que ΔS_{BC} é **nulo**, visto que por ser uma curva adiabática, a troca de calor é **nula**, e $\Delta Q = 0 = \Delta S$. É possível dizer também que $\Delta U_{BC} = -\Delta W_{BC} = -24$, pela 1ª lei da termodinâmica.

Agora, para o cálculo de das variações de entropia de $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow A$, partindo da equação fundamental da entropia em forma diferencial (a qual é derivada de dU), temos que:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \Rightarrow \Delta S = \frac{5nR}{2} \frac{1}{U}dU + nR \frac{1}{V}dV = nR \left(\frac{5}{2} \ln \frac{U_f}{U_i} + \ln \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{AB} = nR(5/2 \ln 128 + \ln 1) \Rightarrow \Delta S_{AB} = 12.13nR$$

$$\Rightarrow \Delta S_{CA} = nR(5/2 \ln 1/32 + \ln 1/32) \Rightarrow \Delta S_{CA} = -12.13nR$$

Portanto, temos que a tabela final é:

Tabela 2: Variações de Energia e Entropia

	A → B	B → C	C → A
ΔU	32.75	-24	-7.75
ΔS	12.13nR	0	-12.13nR

Letra (e)

Qual o rendimento da máquina térmica representada por esse ciclo?

Resposta:

Para o cálculo do rendimento (η), podemos utilizar

$$\eta = \frac{\Delta W_{\text{tot}}}{Q_q} = \frac{24 - 3.1}{31.75} \Rightarrow \eta \approx 0.66 \quad \text{Cerca de 66\%}.$$

Questão 4-

O ciclo de Carnot foi desenhado por Clapeyron no diagrama $p - V$ (ver a figura). Esse ciclo é formado por duas isothermas, 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. Atingindo 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 $N = 1$.

Letra (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 ?

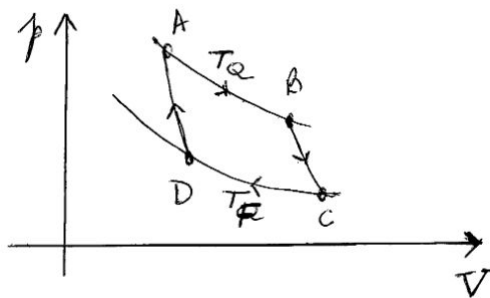


Figura 1: No diagrama $p - V$, o ciclo de Carnot, $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$, é formado por duas isothermas, a temperaturas T_Q e T_F , e por duas adiabáticas.

Resposta:

Temos que a função de estado da Energia Interna é

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Substituindo a pressão pela relação com energia interna e volume:

$$\begin{aligned}
 dU &= -\frac{2}{3} \frac{U}{V} dV \Rightarrow \int \frac{U}{dU} = \int -\frac{2}{3} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln U + K_1 = -2/3 \ln V + K_2 \\
 &\Rightarrow \ln U = \ln K_3 V^{-2/3} \Rightarrow U = K_3 V^{-2/3} = \frac{3}{2} pV \\
 &\Rightarrow \boxed{pV^{5/3} = K_3 \frac{2}{3} = C}
 \end{aligned}$$

Letra (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 longo 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 dos 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.

Resposta:

Inicialmente, podemos inferir que as **Variações de Calor e de Entropia são nulas** nos trechos $B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$, visto que por serem curvas adiabáticas, não há troca de calor, então não há variação do mesmo, implicando na dependência de calor da entropia, $\Delta S \geq \Delta Q/T$.

Agora, para o cálculo dos **Trabalhos Realizados**, sabe-se que $dW = -pdV$, sendo assim:

$$\begin{aligned}
 \int_O^F dW &= \int_O^F -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \boxed{\Delta W = -nRT \ln \frac{V_F}{V_O} \text{ (Isotermas)}} \\
 &= \int_O^F \frac{C}{V^\gamma} dV = -C \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \Big|_O^F = \frac{C}{1-\gamma} (V_F^{1-\gamma} - V_O^{1-\gamma}) \\
 &\Rightarrow \boxed{\Delta W = -\frac{3}{2} R(T_F - T_O) \text{ (Adiabáticas)}}
 \end{aligned}$$

Para as **Variações de Energia Interna**, é notório que tal variação sempre será **nula** para os tre-

chos $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$, pois $U = 3/2RT$, e a temperatura se mantém constante ao longo de uma isoterma. Para os outros dois trechos, é possível utilizar a 1ª Lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = \cancel{\Delta Q}^0 - \Delta W \Rightarrow \boxed{\Delta U = -\Delta W}$$

Para a **Varição de Calor**, nos trechos onde a mesma não é nula mas $\Delta U = 0$, também pela 1ª Lei da Termodinâmica, temos que $\Delta Q = \Delta W$.

Por fim, para a **Varição de Entropia**, temos sua equação fundamental, derivada da energia interna

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \xrightarrow{0} \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

Colocando os termos em função da energia interna e do volume, utilizando a relação $1/T = 3R/2U$, tem-se que:

$$\int dS = \int \frac{3R}{2} \frac{dU}{U} + \int \frac{R}{V}dV \xrightarrow{\ln T_F/T_O = 0} \boxed{\Delta S = -R \ln \frac{V_F}{V_O}}$$

Mas também é possível notar que, devido à reversibilidade dos ciclos, é possível concluir que $\Delta S_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow \Delta S = \Delta Q/T$, e portanto:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-RT \ln \frac{V_B}{V_A}}{T} = -R \ln \frac{V_F}{V_O}$$

Portanto, temos que a tabela final é:

$$\left(\begin{array}{ccccc} & \Delta Q & \Delta W & \Delta U & \Delta S \\ A \rightarrow B & -RT_Q \ln \frac{V_B}{V_A} & -RT_Q \ln \frac{V_B}{V_A} & 0 & -R \ln \frac{V_B}{V_A} \\ B \rightarrow C & 0 & -\frac{3}{2}R(T_F - T_Q) & \frac{3}{2}R(T_F - T_Q) & 0 \\ C \rightarrow D & RT_F \ln \frac{V_B}{V_A} & RT_F \ln \frac{V_B}{V_A} & 0 & R \ln \frac{V_B}{V_A} \\ D \rightarrow A & 0 & \frac{3}{2}R(T_F - T_Q) & -\frac{3}{2}R(T_F - T_Q) & 0 \end{array} \right)$$

Analisando os **Balanços Totais de Energia Interna e da Entropia**, nota-se que ambas variações, ΔU_{total} e ΔS_{total} , são **nulas**, visto que por serem Funções de Estado, e o ciclo começar e terminar no mesmo ponto, sua variação total sempre será 0. Além disso, especificamente em relação à Entropia, devido ao fato do ciclo ser um processo reversível, novamente tem-se que $\Delta S_{\text{tot}} = 0$, confirmando a

afirmação anterior.

Para o rendimento η do ciclo, sabendo que consiste na razão entre a quantidade de calor/energia fornecida e quanto dela foi transformado em trabalho para o sistema, é possível defini-lo como:

$$\eta = \frac{W_{\text{realzd.}}}{Q_Q} = \frac{RT_F \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_Q \ln \frac{V_B}{V_A}}{-RT_Q \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

Letra (c)***

Na época de Laplace, Carnot e Clapeyron, ainda no contexto da teoria do calórico, foi possível obter a equação para um 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 $pV^\gamma = \text{constante}$. Veja T. Kuhn, Caloric theory of adiabatic compression, Isis 49, 132 (1958)[1].

Resposta:

Partindo da forma infinitesimal da Equação de Estado do Calórico e sabendo que por ser uma adiabática, $dQ = 0$:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right) dp + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right) dV \Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right) dp = - \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right) dV \quad (4.1)$$

Com as definições de Calor Específico a Pressão/Volume Constante para encontrar as derivadas em questão abrindo em regras da cadeia, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial(p/V)} \right)_{(V/p)} = N c_{(V/p)} \left(\frac{\partial T}{\partial(p/V)} \right)_{(V/p)}$$

Considerando a definição de gamma ($\gamma = c_p/c_V$) e aplicando-os na Equação 4.1:

$$c_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp = -c_V \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \Rightarrow \frac{V}{nR} dp = -\gamma \frac{p}{nR} dV$$

Integrando em ambos os lados, finalmente tem-se que:

$$\int \frac{dp}{p} = - \int \gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln p + K_1 = -\gamma \ln V + K_2 \Rightarrow \dots \boxed{pV^\gamma = \text{cte.}}$$

Letra (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

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

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.

Resposta:

Sabendo as definições de Calor Específico a Pressão/Volume Constante $((\partial Q/\partial T)_{(p/V)})$, é possível escrever a Pressão e o Volume em função do Calórico e da Temperatura. Assumindo que são constantes, tem-se respectivamente que:

$$\begin{aligned} dp = 0 &= \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_T dQ + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_Q dT = \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_T \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_Q \\ dV = 0 &= \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_T dQ + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_Q dT = \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_T \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_Q \end{aligned}$$

e portanto:

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_Q \bigg/ \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_T \quad \text{e} \quad c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_Q \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_T$$

por fim:

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_Q \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_Q} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_Q \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_T \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_Q \Rightarrow \boxed{\frac{c_p}{c_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \gamma}$$

Questão 5-

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

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

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

Resposta:

Inicialmente, sabe-se que a Energia Livre de Helmholtz pode ser definida, a partir de uma Transformação de Legendre, como $F = U - TS$. Sendo assim, como a Energia Interna já foi dada em função da Temperatura e do Volume Específico, necessita-se de uma Entropia em função dos mesmos.

Partindo das Equações de Estado dadas, é possível escrever a Energia Interna como:

$$u = \frac{3}{2}Av^2T^4$$

Sendo assim, por meio da Entropia:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_{v,N} = \sqrt[4]{\frac{3}{2} \frac{Av^2}{u}} \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_{u,N} = \sqrt[4]{\frac{2^3}{3^3} \frac{u^3 A}{v^2}}$$

Integrando em relação à Energia Interna e ao Volume Específico, respectivamente, obtem-se que:

$$S = \sqrt[4]{\frac{3}{2} Av^2 u^3} \frac{4}{3} + S_0$$

onde S_0 é constante e representa a Entropia Inicial, dependendo da Energia Interna e Volume Específico iniciais.

Aplicando na Equação de Estado da Energia Livre de Helmholtz, por fim obtem-se:

$$f(T, v) = -\frac{1}{2}Av^2T^4 - TS_0$$

Questão 6-

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

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

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.

Resposta:

Inicialmente, isolando a Entropia, tem-se $s = \sqrt[4]{AVU^2} + s_0$. Por uma Dupla Transformada de Legendre, é possível obter que a Energia Livre de Gibbs pode ser descrita por $G = U - TS + pV$. Em busca de obter os seus termos em função de T e p , primeiro, é possível partir das Equações de Estado da Entropia:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{2} \sqrt[4]{AVU^2} \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{1}{4} \sqrt[4]{\frac{AU^2}{V}}$$

Multiplicando ambas, obtém-se que :

$$V = \frac{1}{2^6} \frac{AT^4}{p^2} \quad (6.1)$$

Dividindo ambas e aplicando a Equação 6.1, obtém-se que:

$$U = \frac{1}{2^5} \frac{AT^4}{p} \quad (6.2)$$

Aplicando-as na primeira equação:

$$s = \frac{1}{2^4} \frac{AT^3}{p} + s_0 \quad (6.3)$$

E por fim, aplicando as Equações 6.1, 6.2 e 6.3 na Energia Livre de Gibbs, obtém-se:

$$g(T, p) = -\frac{1}{2^6} \frac{AT^3}{p} - Ts_0$$

Questão 7-

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

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p_0(T)},$$

em que T é a temperatura, p é a pressão, k_B é a constante de Boltzmann, e as funções $\mu_0(T)$ e $p_0(T)$ são bem comportadas. Mostre que esse sistema obedece a “lei de Boyle”, $pV = Nk_B T$. Obtenha uma expressão para o calor específico a pressão constante. Quais 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, $f = f(T, v)$.

Resposta:

Inicialmente, pela própria definição do Potencial Termodinâmico da Energia Livre de Gibbs, $G(T, p, N) = U - TS + pV \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu dN$. Também é possível definir seu diferencial como:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} dN$$

o que fornece as relações úteis:

$$v = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{p,N} \quad \text{e} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (7.1)$$

Por meio da segunda, é possível obter que

$$G = \mu N + g_0(T, p)$$

Contudo, devido à extensividade da quantidade de matéria ($G(\lambda N) = \lambda G(N)$), para que seja possível $\lambda G = \lambda \mu N$, necessita-se que $g_0(T, p) = 0$. Portanto, aproveitando-se da primeira relação das relações de 7.1, é possível notar que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = \left[N \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} \right] = v \Rightarrow \left(N \frac{k_B T}{p} \right) = v \Rightarrow \boxed{pV = Nk_B T}$$

Sabendo que $Q = TS$ e a relação entre a Entropia e Energia Livre de Gibbs:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,p} = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,p} = -N \left[\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial T} \right) + k_B \ln \frac{p}{p_0(T)} - k_B T \frac{1}{p_0(T)} \frac{\partial p_0}{\partial T} \right]$$

é possível encontrar o **Calor Específico a Pressão Constante**:

$$\begin{aligned} c_p &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \\ \Rightarrow c_p &= -NT \frac{\partial^2 \mu_0}{\partial T^2} + Nk_B T \frac{1}{p_0(T)} \left[2 \frac{\partial p_0}{\partial T} - T \frac{1}{p_0(T)} \left(\frac{p_0}{T} \right)^2 + T \frac{\partial^2 p_0}{\partial T^2} \right] \end{aligned}$$

e sabendo que $c_p - c_V = Nk_B \Rightarrow c_V = c_p - Nk_B$, tem-se que:

$$c_V = -Nk_B \left\{ \frac{T}{k_B} \frac{\partial^2 \mu_0}{\partial T^2} + T \frac{1}{p_0(T)} \left[2 \frac{\partial p_0}{\partial T} - T \frac{1}{p_0(T)} \left(\frac{p_0}{T} \right)^2 + T \frac{\partial^2 p_0}{\partial T^2} \right] \right\}$$

Agora, para a Compressibilidade Isotérmica e o Coeficiente de Expansão Térmica:

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \Rightarrow \kappa_T = \frac{1}{p} \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Por fim, para a Energia Livre de Helmholtz por partícula, em busca de estabelecer uma relação entre $F = U - TS$ e $G = U - TS + pV$, é notável que $F = G - pV$. Contudo, sabendo que $G = \mu N$, é finalmente possível concluir que

$$\begin{aligned} F &= \mu N - pV = N\mu_0(T) + Nk_B T \left(\ln \frac{p}{p_0(T)} - 1 \right) \\ \Rightarrow f &= f(T, v) = N\mu_0(T) + Nk_B T \left(\ln \frac{Nk_B T}{V p_0(T)} - 1 \right) \end{aligned}$$

Questão 8-

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 constantes da pressão.

Resposta:

Partindo da propriedade extensiva da Capacidade Calorífica $c = dQ/dT$ e da Primeira Lei da Termodinâmica:

$$dU = dQ - AdA \implies dQ = dU + AdA \quad (8.1)$$

onde A e a são grandezas constantes. Sabendo também que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T da + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT, \quad (8.2)$$

é possível aplicar a equação 8.2 na 8.1, obtendo:

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \frac{da}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT$$

que pode ser aplicada na definição da Capacidade Calorífica, obtendo assim que

$$c_a = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_a = \left(\frac{dU}{dT} \right)_a \quad \text{e} \quad c_A = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_A = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \frac{da}{dT} + c_a$$

chegando assim na relação de

$$c_A - c_a = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_A = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \frac{da}{dT} \quad (8.3)$$

Por fim, para um fluido simples de um único componente, o qual deve obedecer as Lei de Boyle ($pV = Nk_B T$) e Lei de Joule ($(\partial U / \partial V)_T = 0$), tem-se que, devido à Equação 8.3:

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT} = nR \implies c_p = c_v + Nk_B \implies \boxed{c_p \geq c_v}$$

Questão 9-

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.

Resposta:

Sabendo que a Entalpia é Potencial Termodinâmico definido como $H = U + pV$, e sendo assim, a forma diferencial provém que:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \text{e} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (9.1)$$

Dessa forma, tomando as Segundas Derivadas em função da Entropia e Pressão com a outra grandeza constante, é possível afirmar com base nas 9.1 que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{c_p} \\ \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -\kappa_S V \end{aligned}$$

Analisando os sinais dessas segundas derivadas, é possível concluir que, por argumentos de estabilidade termodinâmica e conceitos de concavidade e convexidade, para a **Entropia**, a Entalpia apresenta caráter **convexo** (sinal positivo), e para a **Pressão**, a mesma é **côncava** (sinal negativo).

Questão 10-***

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

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

Resposta:

Inicialmente tomando a forma matricial da equação sugerida:

$$d^2s = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} du & dv \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} & \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \\ \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} & \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} du \\ dv \end{pmatrix}$$

Buscando os autovalores da matriz composta por derivadas parciais, a Hessiana, encontra-se:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right) \pm \left[\left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right)^2 - 4 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \right)^2 \right) \right]^{1/2} \quad (10.1)$$

Para concluir algo sobre a concavidade para as duas variáveis, é necessário verificar que ambos são negativos, o que, pela 10.1, pode ser provado através de duas condições:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} < 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \right)^2 > 0 \quad (10.2)$$

Sendo assim, calculando as derivadas segundas da entropia em relação a cada uma das variáveis, após uma série de contas e manipulações algébricas, é encontrado que:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} < 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} < 0$$

E portando, a sua **soma** será negativa ao passo que a multiplicação será positiva, o que já satisfaz a a primeira das duas condições exigidas.

Agora, avaliando e calculando a derivada mista da entropia em relação às duas variáveis, e aplicando a mesma na segunda condição das relações 10.2, conclui-se que a mesma é satisfeita.

Sendo assim, satisfazendo ambas as condições, conclui-se que os autovalores da hessiana são negativos, e portanto, **a entropia por mol de um fluido simples é uma função côncava das duas variáveis, energia interna e volume específico.**