

Termodinâmica - 2/2013

LISTA 5

1. Um litro de ar, inicialmente à temperatura ambiente e pressão atmosférica, é aquecido a pressão constante até dobrar de volume. Calcule o aumento de sua entropia neste processo.

2. Esboce um gráfico da entropia de uma substância (pode ser H₂O, por exemplo) como função da temperatura que incorpore toda a informação qualitativa de que você dispõe. Indique em que região do gráfico a substância é sólida, líquida e gasosa. Explique sucintamente cada aspecto importante deste gráfico.

3. Medidas experimentais de capacidade térmica são muitas vezes representadas em obras de referência como fórmulas empíricas. Para o grafite, uma fórmula que funciona bastante bem numa ampla faixa de temperaturas é, para um mol,

$$C_P = a + bT - \frac{c}{T^2},$$

onde $a = 16,86 \text{ J/K}$, $b = 4,77 \times 10^{-3} \text{ J/K}^2$ e $c = 8,54 \times 10^5 \text{ J.K}$. Suponha que um mol de grafite seja aquecido a pressão constante de 298 K a 500 K. Calcule o aumento de sua entropia ao longo deste processo. O valor tabulado de $S(298 \text{ K})$ é 5,74 J/K. Obtenha $S(500 \text{ K})$.

4. Um cilindro contém um litro de ar à temperatura ambiente (300 K) e pressão atmosférica (10^5 N/m^2). Numa das extremidades do cilindro há um pistão de massa desprezível cuja superfície mede $0,01 \text{ m}^2$. Suponha que você empurre o pistão para dentro abruptamente, exercendo uma força de 2000 N. O pistão se move apenas um milímetro, antes de ser parado por uma barreira cuja natureza é irrelevante para este problema.

(a) Qual o trabalho que você realizou sobre o sistema?

(b) Que quantidade de calor foi adicionada ao gás?

(c) Supondo que toda a energia adicionada foi para o gás (e não para o pistão ou para as paredes do cilindro), de quanto aumentou a energia interna do gás?

(d) Use a identidade termodinâmica para calcular a variação de entropia do gás (depois que ele tiver alcançado o equilíbrio).

5. Use a identidade termodinâmica para demonstrar a seguinte fórmula para a capacidade térmica a volume constante:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V,$$

que é às vezes mais conveniente de usar que a expressão mais familiar em termos de U . Em seguida, deduza fórmula similar a esta para C_P , começando por escrever dH em termos de dS e dP .

6. Polímeros, como a borracha, são feitos de moléculas muito longas, usualmente embaralhadas em configurações de alta entropia. Como um modelo muito simplificado de um elástico de borracha, considere uma cadeia de N destas moléculas, cada uma com comprimento l . Imagine que você vá montando este sistema molécula por molécula: ponha a primeira, em sua extremidade direita ponha a próxima, e assim por diante. A cada nova molécula posta, ela pode apontar para a direita ou para a esquerda, de modo que há apenas duas possibilidades diferentes. O tamanho total L do elástico é a distância entre o início da primeira molécula e o fim da última.

- (a) Encontre uma expressão para a entropia deste sistema em termos de N e N_D , o número de moléculas que aponta para a direita.
- (b) Escreva uma expressão para L em termos de N e N_D .
- (c) Para um sistema unidimensional como este, o tamanho L é análogo ao volume V de um sistema tri-dimensional. De modo similar, a pressão p é substituída pela força de tensão F . Tomando F como positiva quando o elástico está esticado, escreva uma identidade termodinâmica apropriada para este sistema.
- (d) Usando a identidade termodinâmica, você pode agora exprimir a força de tensão F em termos de uma derivada parcial da entropia. Obtenha esta expressão e use-a para obter a tensão em função de L , T , N e l .
- (e) Mostre que, quando $L \ll Nl$, a tensão é diretamente proporcional a L (lei de Hooke).
- (f) Discuta a dependência da tensão com a temperatura. Se você aumenta a temperatura do elástico, sua tendência é esticar ou contrair? Este comportamento faz sentido para você?
- (g) Suponha que você segure um elástico relaxado com suas mãos e de repente o estica. Você espera que sua temperatura aumente ou diminua? Explique porque. Obtenha um elástico de verdade e teste sua previsão, usando seus lábios ou sua testa como um termoscópio. (Dica: A entropia que você calculou no item (a) não é a entropia total do elástico. Existe entropia adicional associada com a energia vibracional das moléculas; esta entropia depende de U mas é aproximadamente independente de L .)

7. Na aula expositiva eu mostrei que para um sólido de Einstein com três osciladores e três unidades de energia, o potencial químico é $\mu = -\epsilon$ (onde ϵ é o tamanho de uma unidade de energia e tratamos cada oscilador como uma partícula). Suponha agora que este sólido tenha três osciladores e *quatro* unidades de energia. Como se compara agora seu potencial químico com o do caso anterior? (Não tente encontrar um valor para este potencial químico; apenas explique se ele deve ser maior ou menor que $-\epsilon$.)

8. Considere um sólido de Einstein para o qual tanto N quanto q sejam muito maiores que 1. Pense em cada oscilador como uma "partícula" separada.

- (a) Parta do resultado obtido no item (a) da questão acima e mostre que o potencial químico é

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{N + q}{N} \right).$$

- (b) Discuta este resultado nos limites $N \gg q$ e $N \ll q$, focalizando em quanto S aumenta pela adição de uma nova partícula sem energia ao sistema.

9. Considere um gás ideal monoatômico a uma altitude z acima do nível do mar, de modo que cada molécula tem energia potencial mgz além de sua energia cinética.

- (a) Mostre que o potencial químico é, neste caso, o mesmo que se o gás estivesse ao nível do mar mais um termo adicional mgz :

$$\mu(z) = -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + mgz.$$

(Você pode deduzir este resultado a partir da definição termodinâmica do potencial químico $\mu = -T(\partial S/\partial N)_{U,V}$ ou da fórmula $\mu = (\partial U/\partial N)_{S,V}$.)

(b) Suponha que tenhamos duas amostras de gás hélio, uma ao nível do mar e outra na altitude z ambas com mesma temperatura e mesmo volume. Supondo que elas estejam em equilíbrio difusivo, mostre que o número de moléculas na amostra na maior altitude é

$$N(z) = N(0)e^{-mgz/kT},$$

em acordo com o obtido no problema 5 da lista 1.