FCI 307 – Termodinâmica

Lista 2

Note: problemas selecionados dos três primeiros capítulos do livro *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, de H. Callen, segunda edição.

(1) Considerando os postulados introduzidos para resolver o problema da termodinâmica (ver Cap. 1 do livro do Callen, segunda edição), selecione as cinco expressões fisicamente aceitáveis entre as dez expressões dadas abaixo para a relação fundamental $S(U, V, N)$ —ou, equivalentemente, para $U(S, V, N)$— justificando as suas escolhas. (Suponha que a, b sejam constantes reais positivas.)

a. $S = a\,(NVU)^{1/3}$.

b. $S = a\,(NU/V)^{2/3}$.

c. $S = a\,(NU + bV^2)^{1/2}$.

d. $S = a\,V^3/(NU)$.

e. $S = a\,(N^2VU^2)^{1/5}$.

f. $S = a\,N \ln[UV/(bN^2)]$.

g. $S = a\,(NU)^{1/2} \exp(-bV^2/N^2)$.

h. $S = a\,(NU)^{1/2} \exp(-bUV/N)$.

i. $U = a\,(S^2/V) \exp(bS/N)$.

j. $U = a\,NV(1 + bS/N) \exp(-bS/N)$.

Nos casos válidos acima, obtenha $U(S, V, N)$.

(2) Dois sistemas, A e B, separados por uma parede rígida, impermeável e adiabática, possuem a equação fundamental

$$S = a(NVU)^{1/3} .$$

Faça um gráfico da entropia total $S_{\text{tot}} = S_A + S_B$ como função de U_A/U_{tot}. Agora, se a parede interna se tornar diatérmica e for atingido o equilíbrio, quais serão as energias internas dos dois sistemas?

(3) Encontre as três equações de estado para um sistema com a equação fundamental

$$U = a\,\frac{S^3}{NV} .$$

Encontre agora μ como função de T, V, N. Desenhe as *isotermas* do sistema em um diagrama $p - V$.

(4) Encontre as três equações de estado para um sistema com a equação fundamental

$$u = as^2 - bv^2 .$$

Demonstre que para esse sistema $\mu = -u$ e determine $\mu(T, p)$.

(5) Um sistema obedece à equação

$$u = \frac{a}{v^2} \exp(s/R) .$$

N moles dessa substância, inicialmente a temperatura T_0 e pressão p_0, são expandidos de forma isentrópica (i.e. a entropia constante) até que a pressão caia pela metade. Qual é a temperatura final?

(6) Mostre que para um sistema com r componentes vale

$$du = Tds - pdv + \sum_{j=1}^{r-1} (\mu_j - \mu_r) dx_j ,$$

onde x_j são as frações molares N_j/N.

(7) Mostre que para um sistema que consiste de uma única substância e cuja curva adiabática é descrita por $pV^k = const.$, sendo $k > 0$, a energia é dada por

$$U = \frac{1}{k-1} pV + Nf(pV^k/N^k) ,$$

onde f é uma função arbitrária.

(8) Encontre as equações de estado (na representação da entropia) para o sistema com relação fundamental

$$\frac{S}{R} = \frac{UV}{N} - \frac{N^3}{UV} .$$

Mostre que as equações de estado são funções homogêneas de grau zero e que a temperatura é intrinsecamente positiva. Encontre a equação de estado mecânica $p = p(T, v)$ e encontre a forma das curvas adiabáticas no diagrama $p - V$.

(9) Dois sistemas têm respectivamente as equações de estado

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3RN_1}{2U_1} \quad \text{e} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{5RN_2}{2U_2} ,$$

onde R é a constante universal dos gases. Os dois sistemas estão separados por uma parede diatérmica. Escreva a energia interna de cada sistema no equilíbrio, em termos dos números de moles N_1, N_2 e da energia total U_{tot}. Encontre agora a temperatura de equilíbrio em termos de N_1, N_2 e das temperaturas iniciais T_1, T_2.

(10) Um sistema de dois componentes possui a equação fundamental

$$S = NA + NR\ln\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} - N^{(1)}R\ln\frac{N^{(1)}}{N} - N^{(2)}R\ln\frac{N^{(2)}}{N}\,,$$

onde $N = N^{(1)} + N^{(2)}$. Considere um cilindro com dois compartimentos de igual volume $V_1 = V_2$, separados por uma membrana rígida, diatérmica, permeável ao primeiro componente do sistema mas não ao segundo. O primeiro compartimento é preenchido com $N_1^{(1)}$ e $N_1^{(2)}$ moles respectivamente do primeiro e segundo componentes do sistema, à temperatura T_1. Analogamente, o segundo compartimento é preenchido com $N_2^{(1)}$ e $N_2^{(2)}$ moles respectivamente do primeiro e segundo componentes do sistema, à temperatura T_2. (Observe que a notação está um pouco diferente da do livro.) Obtenha os valores de equilíbrio para $N_1^{(1)}$, $N_2^{(1)}$, T, p_1, p_2.

(11) Um sistema obedece à equação de estado térmica $T = 3As^2/v$ e à equação de estado mecânica $p = As^3/v^2$, onde A é uma constante.

a) Encontre μ em função de s e v, e então ache a equação fundamental para o sistema.

b) Encontre a equação fundamental do sistema por integração direta.

(12) Encontre a equação fundamental para o sistema que satisfaz às equações $U = PV$ e $P = BT^2$, onde B é uma constante.