

Décima Lista de Exercícios

CF-370 (Termodinâmica)

Ricardo Luiz Viana

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná

Centro Politécnico - Jardim das Américas - 81531-990 - Curitiba - Paraná - Brasil

M. W. Zemansky, R. H. Dittman, Heat and Thermodynamics, 7th. Ed., McGraw-Hill, 1997.

Capítulo X: Os Potenciais Termodinâmicos (Métodos Matemáticos da Termodinâmica)

[9.6] A Entropia Específica da água saturada a 373,15 K é $1,307 \frac{kJ}{kg \cdot K}$, e a do vapor d'água saturado à mesma temperatura é $7,355 \frac{kJ}{kg \cdot K}$.

(a) Qual é a Entalpia Específica de vaporização a esta temperatura?

(b) A Entalpia Específica do vapor d'água saturado a 373,15 K é $2676 \frac{kJ}{kg}$. Usando o resultado do item (a), calcule a Entalpia Específica da água saturada a esta temperatura.

(ATENÇÃO: Mesmo este sendo um exercício do Capítulo IX, ele só deve ser resolvido depois de ter estudado o Capítulo X!)

[9.7] A capacidade térmica específica a pressão constante do vapor a pressão atmosférica é dada por:

$$c_P = a + bT + \lambda T^2$$

Onde:

$$a = 1,912 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C}$$

$$b = 1,727 \times 10^{-3} \frac{kJ}{kg \cdot (^{\circ}C)^2}$$

$$\lambda = -4,667 \times 10^{-6} \frac{kJ}{kg \cdot (^{\circ}C)^3}$$

Se a Entalpia Específica do vapor saturado a $100^{\circ}C$ é $2676 \frac{kJ}{kg}$, qual é a Entalpia Específica do vapor superaquecido a mesma pressão, mas à temperatura de $300^{\circ}C$?

(ATENÇÃO: Mesmo este sendo um exercício do Capítulo IX, ele só deve ser resolvido depois de ter estudado o Capítulo X!)

[10.1] Partindo da primeira relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Derive as outras três usando apenas os teoremas vistos em aula:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f = +1$$

[10.3] Da equação diferencial para o Potencial de Helmholtz $A(T, V)$:

$$dA = -SdT - PdV$$

Derive expressões para a pressão P , a Entropia S , a Energia Interna U , capacidade térmica a volume constante C_V , capacidade térmica a pressão constante C_P , expansividade volumétrica β e compressibilidade isotérmica κ .

[10.4] Derive as seguintes equações:

$$(a) U = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_V$$

$$(b) C_V = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V$$

$$(c) H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P \quad (\text{Equação de Gibbs-Helmholtz})$$

$$(d) C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

[10.5] Um outro conjunto de Potenciais Termodinâmicos para uma Substância Pura podem ser definidos aplicando a Transformada de Legendre na Entropia $S(U, V)$ em vez de aplicá-la na Energia Interna $U(S, V)$. Estes dois Potenciais Termodinâmicos são muito utilizados em Mecânica Estatística e Termodinâmica de Processos Irreversíveis, em contraste à Termodinâmica de Equilíbrio apresentada na disciplina CF-370.

(a) Mostre que a Transformada de Legendre da Entropia $S(U, V)$ produz o Potencial Termodinâmico $J(V, 1/T)$, conhecido como *Potencial de Massieu* ou *Função de Massieu*:

$$J = S - \frac{U}{T} = -\frac{A}{T}$$

E a sua diferencial exata:

$$dJ = \frac{U}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV$$

(b) Mostre que a Transformada de Legendre do Potencial de Massieu $J(V, 1/T)$ produz o Potencial Termodinâmico $Y(P/T, 1/T)$ conhecido como *Potencial de Planck* ou *Função de Planck*:

$$Y = S - \frac{H}{T} = -\frac{G}{T}$$

E a sua diferencial exata:

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dP$$

[10.8] Derive a Terceira Equação TdS :

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

E sendo a primeira e a segunda Equações TdS , respectivamente:

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV; \quad e \quad TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP;$$

Mostre que elas podem ser escritas das seguintes maneiras:

(a) A Primeira Equação TdS pode ser escrita como sendo: $TdS = C_V dT + \frac{\beta}{\kappa} T dV$

(a) A Segunda Equação TdS pode ser escrita como sendo: $TdS = C_P dT - V\beta T dP$

(a) A Primeira Equação TdS pode ser escrita como sendo: $TdS = \frac{\kappa C_V}{\beta} dP + \frac{C_P}{V\beta} dV$

Sendo:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad e \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

[10.9] A pressão de uma amostra de 500 g de Cobre é aumentada de maneira reversível e isotérmica desde 0 até $5000 \text{ atm} = 5,066 \times 10^8 \text{ Pa}$ à temperatura de 298 K.

(a) Quanto calor é transferido durante a compressão?

(b) Quanto trabalho é realizado durante a compressão?

(c) Determine a Variação da Energia Interna.

(d) Qual seria o aumento de temperatura desta amostra de cobre se ela sofresse uma compressão reversível e adiabática?

(Considere os seguintes dados para o Cobre: Densidade $\rho = 8,96 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Expansividade Volumétrica $\beta = 49,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Compressibilidade Isotérmica $\kappa = 6,18 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ e Calor Específico a Pressão Constante $c_P = 385 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

[10.10] A pressão sobre 0,2 kg de água é aumentada reversivelmente e isotermicamente desde a pressão atmosférica ($1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$) até $3 \times 10^8 \text{ Pa}$ à temperatura de 293 K.

(a) Quanto calor é transferido?

(b) Quanto trabalho é realizado?

(c) Determine a Variação da Energia Interna.

(Considere os seguintes dados para a água: Densidade $\rho = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Expansividade Volumétrica $\beta = 206,80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e Compressibilidade Isotérmica $\kappa = 4,5891 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$).

[10.12] Um certo gás obedece a seguinte equação de estado:

$$P(v - b) = RT$$

Onde b e c_V são constantes. Mostre que:

(a) A Energia Interna Molar u é função apenas da Temperatura T . $\left(u \equiv \frac{U}{n} \right)$.

(b) A quantidade $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ é constante.

(c) Uma relação que ocorre durante um processo adiabático é $P(v - b)^\gamma = \text{constante}$.

[10.13] Mostre que para um Gás de Van der Waals, que obedece a Equação de Estado de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

Onde a e b são constantes e c_V é função apenas da temperatura, uma equação para um processo adiabático é:

$$T(v - b)^{R/c_V} = \text{constante}$$

[10.15] Mostre que as Diferencias Exatas dos três Potenciais Termodinâmicos Energia Interna U , Entalpia H e Potencial de Helmholtz (Energia Livre de Helmholtz) A podem ser escritos como sendo:

$$\begin{aligned}dU &= (C_P - PV\beta)dT + V(\kappa P - \beta T)dP \\dH &= C_P dT + V(1 - \beta T)dP \\dA &= PV\kappa dP - (S + PV\beta)dT\end{aligned}$$

[10.16] Faça o que se pede:

(a) Derive a seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

(b) Use o resultado do item interior para mostrar que, para um gás perfeito, C_V é função apenas da temperatura T .

(c) No caso de um gás que obedece a seguinte Equação de Estado:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v}$$

Onde B é função apenas da temperatura, mostre que:

$$c_V = (c_V)_0 - \frac{RT}{v} \frac{d^2}{dT^2}(BT)$$

Com $(c_V)_0$ sendo o valor de c_V para volumes muito grandes.

[10.17] Faça o que se pede:

(a) Derive a seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

(b) Use o resultado do item interior para mostrar que, para um gás perfeito, C_P é função apenas da temperatura T .

(c) No caso de um gás que obedece a seguinte Equação de Estado:

$$Pv = RT + BP$$

Onde B é função apenas da temperatura, mostre que:

$$c_P = (c_P)_0 - T \frac{d^2}{dT^2}(BP)$$

Com $(c_P)_0$ sendo o valor de c_P para pressões muito baixas.

Os Potenciais Termodinâmicos e Suas Diferenciais

$$H(P, S) = U + PV \implies dH = VdP + TdS$$

$$A(T, V) = U - TS \implies dA = -SdT - PdV$$

$$G(T, P) = H + PS \implies dG = VdP - SdT$$