

# Atividade somativa I - Termostísico (20/10/20)

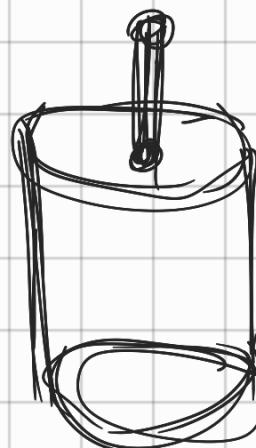
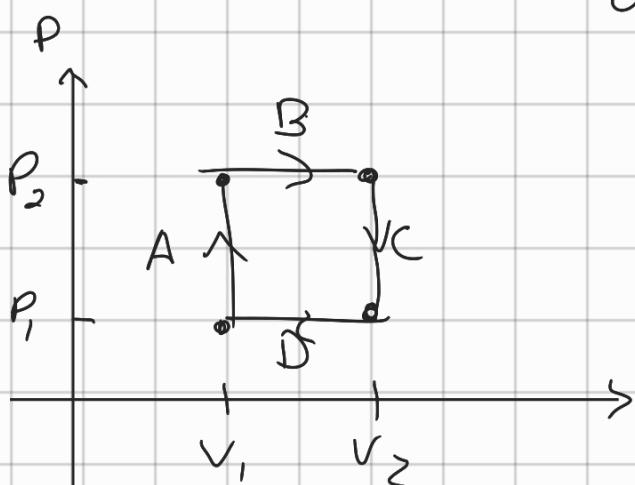
Otaviano Cezar

**Problem 1.34.** An ideal diatomic gas, in a cylinder with a movable piston, undergoes the rectangular cyclic process shown in Figure 1.10(b). Assume that the temperature is always such that rotational degrees of freedom are active, but vibrational modes are “frozen out.” Also assume that the only type of work done on the gas is quasistatic compression-expansion work.

- For each of the four steps  $A$  through  $D$ , compute the work done on the gas, the heat added to the gas, and the change in the energy content of the gas. Express all answers in terms of  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $V_1$ , and  $V_2$ . (Hint: Compute  $\Delta U$  before  $Q$ , using the ideal gas law and the equipartition theorem.)
- Describe in words what is physically being done during each of the four steps; for example, during step  $A$ , heat is added to the gas (from an external flame or something) while the piston is held fixed.
- Compute the net work done on the gas, the net heat added to the gas, and the net change in the energy of the gas during the entire cycle. Are the results as you expected? Explain briefly.

Informações:

$$\text{A energia interna } (V) = \frac{5}{2} N k T$$



\*2º Lei de Termodinâmica.

$$\Delta U = Q - W$$

Trebelho  
realizado pelo  
sistema

a) O processo A é isovolumétrico o que implica que o trabalho ( $W_A$ ) é zero e a 2ª lei de Termodinâmica filha,

$$\Delta U_A = Q_A - \cancel{W}^0$$

$$\Delta U_A = Q_A \quad (1)$$

A variação de energia interna no processo A pode ser escrita como,

$$\Delta U_A = \frac{5}{2} N k_B \Delta T_A \quad (2)$$

Já que é dado no questão o congelamento de estados vibracionais. A equação de estados do gás ideal é dada por,

$$PV = nRT \quad (3)$$

Para o processo A temos

$$\frac{P_2 V_1}{N k_B} = T_{f_A} ; \quad \frac{P_2 V_2}{N k_B} = T_{i_A}$$

$$\Delta T_A = T_{f_A} - T_{i_A} = \frac{1}{N k_B} P_2 (V_1 - V_2)$$

Assim, a interna para o processo A é

$$\Delta U_A = \frac{5}{2} N k_B \frac{1}{N k_B} P_2 (V_1 - V_2)$$

$$\Delta U_A = \frac{5}{2} P_2 (V_1 - V_2) \downarrow$$

O processo B é isobárico, ou seja, o trabalho ( $W_B$ ) é dado por

$$W_B = P_2 (V_2 - V_1)$$

Pela 2<sup>a</sup> Lei de Termodinâmica

$$\Delta U_B = Q_B - W_B$$

Como  $\Delta U = \frac{5}{2} N k_B \Delta T$ , ou seja

$$\Delta T_B = \frac{1}{N k_B} P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U_B = \frac{5}{2} P_2 (V_2 - V_1)$$

O que bus a  $Q_B$  ser,

$$Q_B = \Delta U_B + W_B$$

$$= \frac{5}{2} P_2 (V_2 - V_1) + P_2 (V_2 - V_1)$$

$$= \frac{7}{2} P_2 (V_2 - V_1)$$

O processo C é isovolumétrico o trabalho  $W_C$  é zero fazendo a 2º lei da termodinâmica ficar

$$\Delta U_C = Q_C - \cancel{W_C}^0$$

$$\Delta U_C = Q_C$$

A variação do energia interna no processo,

$$\Delta U_C = \frac{5}{2} N k_B \Delta T_C$$

A temperatura é definida unicamente pelo equação de estados do gás ideal,

$$PV = Nk_B T \Rightarrow T = \frac{PV}{Nk_B}$$

A variação da temperatura  $\Delta T_c$  é

$$\Delta T_c = \frac{V_2(P_2 - P_1)}{Nk_B}$$

Levando à energia interna,

$$\Delta U_c = Q_c = \frac{5}{2} V_2(P_2 - P_1)$$

O processo D é isobárico fazendo  $W_D$ ,

$$W_D = P_s(V_1 - V_2)$$

Pelo 2º Lei da Termodinâmica,

$$\Delta U_b = Q_b - P_t(P_1 - P_2)$$

Para o cálculo do energia interna utilizamos o teorema da equipartição,

$$\Delta U = \frac{5}{2} Nk_B \Delta T$$

Pelo equacionamento de estados

$$T = \frac{PV}{Nk_B} = \frac{P_s(P_1 - P_2)}{Nk_B}$$

A energia interna no processo D é,

$$\Delta U_D = \frac{5}{2} P_1 (V_1 - V_2)$$

O calor no processo D é

$$\begin{aligned} Q_D &= \Delta U_D + W_D \\ &= \cancel{\frac{5}{2} P_1 (V_1 - V_2)} + P_1 (V_1 - V_2) \\ &= \frac{7}{2} P_1 (V_1 - V_2) \end{aligned}$$

b)

Durante o processo A o volume é mantido constante (Pistão Fixo) há o aumento de pressão a partir do aumento de temperatura.

No processo B temos a pressão mantida constante e o volume aumenta fazendo a temperatura aumentar também.

No processo C o volume é constante (Pistão Fixo) há uma diminuição de pressão a partir da diminuição da temperatura.

No processo D temos a pressão constante e o volume diminui fazendo a temperatura diminuir também

c) A tabela para,

$\gamma/\gamma$	$\Delta U$	$Q$	$W$
A	$\frac{-\gamma}{2} P_2(V_1 - V_2)$	$\frac{\gamma}{2} P_2(V_1 - V_2)$	0
B	$\frac{3}{2} P_1(V_2 - V_1)$	$\frac{3}{2} P_1(V_2 - V_1)$	$P_1(V_2 - V_1)$
C	$\frac{5}{2} V_2(P_2 - P_1)$	$\frac{5}{2} V_2(P_2 - P_1)$	0
D	$\frac{3}{2} P_1(V_1 - V_2)$	$\frac{3}{2} P_1(V_1 - V_2)$	$P_1(V_1 - V_2)$

**Problem 1.52.** The enthalpy of combustion of a gallon (3.8 liters) of gasoline is about 31,000 kcal. The enthalpy of combustion of an ounce (28 g) of corn flakes is about 100 kcal. Compare the cost of gasoline to the cost of corn flakes, per calorie.

O custo do litro de gasolina é R\$ 5,00

$$\text{Gasolina} \left[ \frac{\text{R\$}}{\text{cal}} \right] = \frac{3,8 \text{ l} \cdot \text{R\$} 5,00/\text{l}}{31 \times 10^6 \text{ cal}} = 6,1 \times 10^{-7} \text{ R\$}/\text{cal}$$

$$\text{Pipoca} \left[ \frac{\text{R\$}}{\text{cal}} \right] = \frac{28 \text{ g} \cdot 6,78 \times 10^{-3}}{10^5 \text{ cal}} \approx 1,87 \times 10^{-6} \text{ R\$}/\text{cal}$$

Como podemos ver o custo por caloria de gasolina é menor.

**Problem 2.19.** Use Stirling's approximation to find an approximate formula for the multiplicity of a two-state paramagnet. Simplify this formula in the limit  $N_1 \ll N$  to obtain  $\Omega \approx (Ne/N_1)^{N_1}$ . This result should look very similar to your answer to Problem 2.17; explain why these two systems, in the limits considered, are essentially the same.

A aproximação de Stirling é,

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

A multiplicidade  $\Omega$  para um paramagnete é

$$\Omega(N, N_1) \approx \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

Pode simplificar a fórmula fazendo  $\ln \mathcal{I}$  e usamos a aproximação de Stirling,  $N \ll N^{\dagger}$

$$\begin{aligned}
 \ln \mathcal{I} &= \ln \left( \frac{N!}{N^{\dagger}!(N-N^{\dagger})!} \right) \\
 &= \ln N! - \ln N^{\dagger}! - \ln(N-N^{\dagger})! \\
 &= N \ln N - N - (N^{\dagger} \ln N^{\dagger} - N^{\dagger}) \\
 &\quad - (N-N^{\dagger}) \ln(N-N^{\dagger}) + (N-N^{\dagger}) \\
 &= N \ln N - N^{\dagger} \ln N^{\dagger} - (N-N^{\dagger}) \ln(N-N^{\dagger})
 \end{aligned}$$

Desenvolveremos apenas o terceiro termo,

$$\begin{aligned}
 \ln(N-N^{\dagger}) &= \ln\left[N\left(1-\frac{N^{\dagger}}{N}\right)\right] \\
 &= \ln N + \ln\left(1-\frac{N^{\dagger}}{N}\right) \\
 &\approx \ln N - \frac{N^{\dagger}}{N}
 \end{aligned}$$

Retornando ao  $\ln \mathcal{I}$ ,

$$\ln \mathcal{I} = N \ln N - N^{\dagger} \ln N^{\dagger} - (N-N^{\dagger}) \left( \ln N - \frac{N^{\dagger}}{N} \right)$$

$$= N \ln N - N^{\uparrow} \ln N^{\uparrow} + N^{\uparrow} - (N - N^{\uparrow}) \ln N$$

$$\ln \mathcal{R} = -N^{\uparrow} \ln N^{\uparrow} + N^{\uparrow} + N^{\uparrow} \ln N$$

Aplicando a exponencial em ambos lados chegamos à expressão dos multiplicadores de  $\mathcal{R}$  do paramônito para a aproximação de  $N^{\uparrow} \ll N$ ,

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &\approx N^{\uparrow}^{-N^{\uparrow}} \cdot e^{N^{\uparrow}} N^{\uparrow} \\ &\approx \left( \frac{eN}{N^{\uparrow}} \right)^{N^{\uparrow}} \end{aligned}$$

Apesar das oscilações sejam capazes de armazenar mais de uma quantidade de energia, o paramônito pode estar em apenas dois estados, ou seja, dois níveis de energia.

Para essas aproximações o comportamento é o mesmo visto que é menos provável se encontrar um oscilador com nível maior de energia. O que faz ele

se comportar essencialmente como um pôr magneto.

**Problem 2.38.** The mixing entropy formula derived in the previous problem actually applies to any ideal gas, and to some dense gases, liquids, and solids as well. For the denser systems, we have to assume that the two types of molecules are the same size and that molecules of different types interact with each other in the same way as molecules of the same type (same forces, etc.). Such a system is called an **ideal mixture**. Explain why, for an ideal mixture, the mixing entropy is given by

$$\Delta S_{\text{mixing}} = k \ln \left( \frac{N}{N_A} \right),$$

De início é fundamental o comportamento da mistura ideal,

Mistura Ideal  $\Rightarrow$  1) Distingibilidade entre partículas de materiais diferentes  
2) Indistingibilidade na interação entre as partículas diferentes

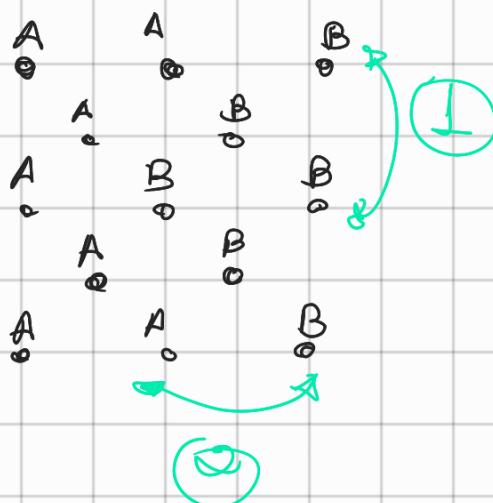
A primeira suposição, é simples de se entender já que é utilizamos durante a definição do gás ideal.

A segunda suposição implica que se fixarmos a posição onde as partículas podem estar, como uma rede cristalina, assim como mostrado abaixo,

•   •   •  
 •   •   •  
 •   •   •  
 •   •   •  
 •   •   •

} N posições possíveis do portí-  
 culo permisível.

Dentro desse "molho" podemos ter gases inicialmente separados,



No ilustração temos 2 tipos de movimento, os movimentos entre partículas do mesmo gás apontados como (1) e os movimentos entre partículas de gases diferentes apontados como (2).

Mas qual efeito os movimentos têm em relação às qualificações de microestados?

Os movimentos do tipo ① caracterizam o mesmo microestado, ou seja, não contribuem para o aumento de microestados.

Os movimentos do tipo ② caracterizam microestados diferentes e que fazem eles contribuir com a multiplicidade.

A multiplicidade para essa suposição pode ser contabilizada,

$$\mathcal{N}_{\text{mix}} = \binom{N}{N_A} = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

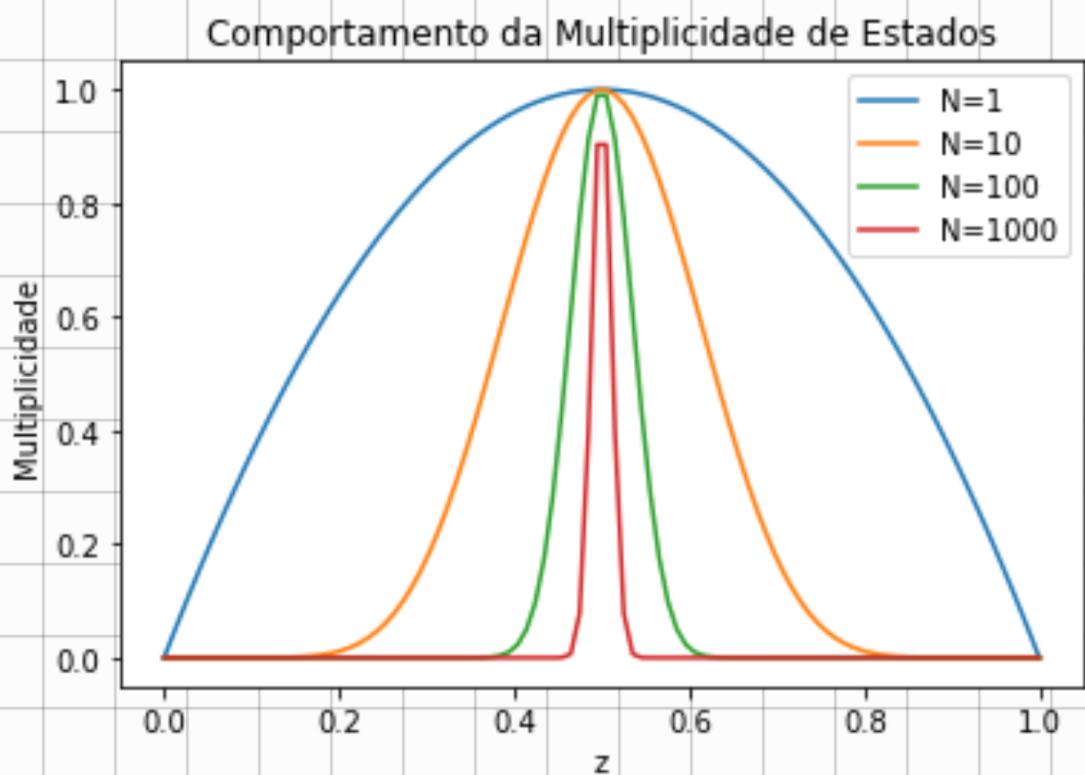
Onde  $N$  é o número total de partículas e também o número de estátios possíveis,  $N_A$  e  $N_B$  são a quantidade de partículas nos materiais A e B, respectivamente.

Implicando assim no Entropia ( $S$ ) da mistura como:

$$\Delta S = k_B \ln(\mathcal{N}_{\text{mix}}) = k_B \ln \left( \frac{N}{N_A} \right)$$

**Problem 2.21.** Use a computer to plot formula 2.22 directly, as follows. Define  $z = q_A/q$ , so that  $(1-z) = q_B/q$ . Then, aside from an overall constant that we'll ignore, the multiplicity function is  $[4z(1-z)]^N$ , where  $z$  ranges from 0 to 1 and the factor of 4 ensures that the height of the peak is equal to 1 for any  $N$ . Plot this function for  $N = 1, 10, 100, 1000$ , and 10,000. Observe how the width of the peak decreases as  $N$  increases.

Utilizando a linguagem de programação Python foi definido z, os valores da multiplicidade para os diferentes valores de N encontrou o seguinte resultado,



Poderemos observar que à medida que se aumenta o valor de  $N$  se diminui a dispersão e também diminui o pico da multiplicidade