

					$\stackrel{\circ}{N}$	
1.	Distância entre moléculas	2	4. Entropia do gás ideal $S(p, V)$	5	~	
2.	Fórmula da entropia $S(T)$	3	5. Variação da entropia	8	Ţ,	
3.	Energia interna $U(S, V)$	4	6. Compressão	8	\mathbf{v}	
					\vdash	
					\Box	



1. Distância entre moléculas

(a) Faça uma estimativa da distância entre moléculas de água.

Solução:

Supondo que nas condições normais de temperatura e pressão, a massa molar da água seja m=18 g/mol. Em 1 mol de água, temos $6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas e a densidade pode ser escrita por $\rho=1000$ kg/m³, então dividindo a massa molar por essa densidade, temos o volume ocupado por um mol de água, ou seja:

$$V = \frac{18}{1000000} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Portanto, se dividirmos o volume pelo número de Avogadro, temos o volume ocupado por cada molécula de água, ou seja:

$$V_{\rm p/m} = \frac{18 \cdot 10^{-6}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 2.989 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Se tirarmos a raiz cúbica, temos uma média da distância entre as moléculas, ou seja:

$$d_m = \sqrt[3]{2.989 \cdot 10^{-26}} = 3.103 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Portanto, a distância média entre as moléculas é de aproximadamente:

$$d_m = 3.103 \text{ Å}$$
 (1.1)

(b) Faça o mesmo para o vapor de água.

Solução:

No caso do vapor de água, temos que o volume ocupado por 1 mol é de:

$$V = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Dividindo pelo número de Avogadro:

$$V_{\rm p/m} = \frac{22.4 \cdot 10^{-3}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 3.719 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

Tirando a raiz cúbica:

$$d_m = \sqrt[3]{3.719 \cdot 10^{-26}} = 3.338 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Logo, a distância média entre moléculas de vapor de água é de aproximadamente:

$$d_m = 33.379 \text{ Å}$$
 (1.2)

2. Fórmula da entropia S(T)

Obter a forma da entropia S(T) para um fluído incompressível de capacidade térmica C suposta constante entre T_0 e T. Porque a entropia depende de uma variável só?

Solução:

Para um fluido incompressível de capacidade térmica C constante, a entropia pode ser calculada usando a definição de entropia:

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{1.3}$$

Onde dQ é a quantidade de calor transferida para o sistema e T é a temperatura absoluta do sistema.

Considerando uma transformação quasi-estática de uma temperatura inicial T_0 até uma temperatura final T, temos:

$$dQ = CdT (1.4)$$

Substituindo na equação (1.4) em (1.3), temos:

$$\mathrm{d}S = \frac{C}{T}\,\mathrm{d}T$$

Integrando a equação acima de T_0 até T, temos:

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT' = C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

Portanto, a entropia S(T) de um fluido incompressível de capacidade térmica C constante entre T_0 e T é dada por:

$$S(T) = S_0 + C \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) \tag{1.5}$$

Onde S_0 é a entropia do sistema na temperatura inicial T_0 .

A entropia depende apenas da temperatura porque estamos considerando um fluido incompressível, ou seja, não há variação de volume. Nesse caso, a única variável termodinâmica que está mudando é a temperatura. Além disso, a capacidade térmica C é considerada constante, o que também implica que a entropia é uma função apenas da temperatura.

3. Energia interna U(S, V)

Sabemos que a energia interna de um gás ideal é função da temperatura apenas. Mas pelo que vimos na seção §1.5.3, ela também pode ser escrita como função de S e V. Derive uma expressão para S(T,V) e deduza U(S,V).

Solução:

Utilizando a definição de entropia, presente na eq. (1.3), podemos reescrever o calor por:

$$dQ = dU + p \, dV$$

através da primeira lei da termodinâmica. Temos então:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p\,\mathrm{d}V}{T}$$

Sabendo que para um gás ideal a energia interna pode ser escrita como sendo:

$$dU = nC_V dT (1.6)$$

temos que:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{p \, dV}{T}$$

A partir da equação de estado dos gases ideais:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

portanto:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nC_V \int_{T_o}^{T} \frac{dT'}{T'} + nR \int_{V_o}^{V} \frac{dV'}{V'}$$
$$= nC_V \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_o}\right)$$

Concluindo que a entropia pode ser escrita por:

$$S(T,V) = S_o + nC_V \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_o}\right)$$
(1.7)

Agora para encontrar U(S, V), partimos da eq. (1.6), tal que ao integrarmos nos limites de temperatura T_o a T, temos:

$$U(T) = U(T_o) + nC_V(T - T_o)$$

Rearranjando a eq. (1.7) temos:

$$\frac{S - S_o}{nC_V} = \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \frac{nR}{nC_V}\ln\left(\frac{V}{V_o}\right) = \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \frac{R}{C_V}\ln\left(\frac{V}{V_o}\right)$$
$$= \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \ln\left(\frac{V}{V_o}\right)^{\frac{R}{C_V}}$$

Exponenciando ficamos com:

$$\exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) = \frac{T}{T_o} \left(\frac{V}{V_o}\right)^{\frac{R}{C_V}} \Rightarrow \frac{T}{T_o} = \exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{R}{C_V}}$$

Se supormos que $U(T_o) \equiv U_o = nC_V T_o$, acabamos com $U(T) \equiv U = nC_V T$, portanto:

$$U = nC_V \left[T_o \exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{R}{C_V}} \right]$$

Logo:

$$U(S,T) = U_o \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{R}{C_V}} \exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right)$$
(1.8)

4. Entropia do gás ideal S(p, V)

(a) Calcule S(p,V) para um gás ideal. Se o sistema foi submetido a um processo adiabático reversível, verifique que a entropia não muda.

Solução:

Partindo novamente da definição de entropia, eq. (1.3), podemos usar a primeira lei da termodinâmica para escrever:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p \, dV}{T}$$

Por ser um gás ideal, usamos novamente a eq. (1.6) juntamente com a equação de estado dos gases ideais, para obter:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Ainda na equação de estado dos gases ideais, temos:

$$pV = nRT \Rightarrow p \, dV + V \, dp = nR \, dT$$

tal que podemos substituir o dT na equação:

$$dS = \frac{nC_V}{nR} \left(\frac{p \, dV + V \, dp}{T} \right) + nR \frac{dV}{V}$$
$$= \frac{nC_V}{nR} \left(\frac{p \, dV}{T} + \frac{V \, dp}{T} \right) + nR \frac{dV}{V}$$

E mais uma vez com a equação de estado dos gases ideais:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$
 & $\frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$

Resultando então em:

$$dS = nC_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}\right) + nR\frac{dV}{V}$$

$$= n(C_V + R)\frac{dV}{V} + nC_V \frac{dp}{p}$$

$$= nC_p \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dp}{p}$$

$$\frac{dS}{nC_V} = \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}$$

$$= \gamma d \ln(V) + d \ln(p)$$

$$= d \ln(pV^{\gamma})$$

$$dS = nC_V d \ln(pV^{\gamma})$$

Integrando nos limites de volume e pressão, chegamos em:

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{pV^{\gamma}}{p_o V_o^{\gamma}} \right)$$

Resultando portanto em:

$$S(p,V) = S_o + nC_V \ln\left(\frac{pV^{\gamma}}{p_oV_o^{\gamma}}\right)$$
(1.9)

Caso o processo seja adiabático e reversível, temos que pV^{γ} é constante, zerando o logaritmo, pois $p=p_o$ e $V=V_o$, resultando em $\ln(1)=0$, portanto:

$$S(p,V) = S_o (1.10)$$

ou seja, a entropia do sistema não varia.

(b) Obter p(S, V). Verificar usando a forma de U(S, V) do exercício anterior, que $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$.

Solução:

Utilizando a eq. (1.9), podemos rearranjá-la para obter p(S, V), ou seja:

$$S - S_o = nC_V \ln \left(\frac{pV^{\gamma}}{p_oV_o^{\gamma}}\right)$$

$$\frac{S - S_o}{nC_V} = \ln \left(\frac{pV^{\gamma}}{p_oV_o^{\gamma}}\right)$$

$$\exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) = \frac{p}{p_o} \left(\frac{V}{V_o}\right)^{\gamma}$$

$$p_o \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\gamma} \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) = p$$

Resultando portanto em:

$$p(S, V) = p_o \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\gamma} \exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right)$$
(1.11)

Partindo agora da eq. (1.8), podemos derivá-la em relação ao volume e manter a entropia constante, de modo que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial V} \bigg|_{S} &= U_{o} \exp\left(\frac{S - S_{o}}{nC_{V}}\right) \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{V_{o}}{V}\right)^{\frac{R}{C_{V}}} \right] \\ &= -U_{o} \exp\left(\frac{S - S_{o}}{nC_{V}}\right) \frac{R}{C_{V}} V_{o}^{\frac{R}{C_{V}}} \frac{1}{V^{\frac{C_{V} + R}{C_{V}}}} \\ &= -U_{o} \exp\left(\frac{S - S_{o}}{nC_{V}}\right) \frac{R}{C_{V} V_{o}} \left(\frac{V_{o}}{V}\right)^{\gamma} \\ &= -nC_{V} T_{o} \exp\left(\frac{S - S_{o}}{nC_{V}}\right) \frac{R}{C_{V} V_{o}} \left(\frac{V_{o}}{V}\right)^{\gamma} \\ &= -nR \frac{T_{o}}{V_{o}} \exp\left(\frac{S - S_{o}}{nC_{V}}\right) \left(\frac{V_{o}}{V}\right)^{\gamma} \end{aligned}$$

Usando a equação de estado dos gases ideais:

$$p_o V_o = nRT_o \Rightarrow \frac{T_o}{V_o} = \frac{p_o}{nR}$$

Portanto:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S} = -p_o \left(\frac{V_o}{V} \right)^{\gamma} \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right)$$

Concluindo que:

$$p(S,V) = -\frac{\partial U}{\partial V} \bigg|_{S} \tag{1.12}$$



5. Variação da entropia

Um mol de gás diatômico nas condições padrões de temperatura e pressão, dobra de volume a pressão constante e em seguida se esfria até a pressão atingir 0.75 atm a volume constante. Qual é a variação de entropia?

Solução:

Para a primeira parte do processo, podemos usar a eq. (1.9) usando $\gamma = \frac{7}{5}$:

$$\Delta S_1 = nC_V \ln \left(\frac{pV^{\frac{7}{5}}}{p_o V_o^{\frac{7}{5}}} \right)$$

$$= nC_V \ln \left[\frac{p_o (2V_o)^{\frac{7}{5}}}{p_o V_o^{\frac{7}{5}}} \right]$$

$$= nC_V \ln \left(2^{\frac{7}{5}} \right)$$

E para o outro processo:

$$\Delta S_{2} = nC_{V} \ln \left(\frac{pV^{\frac{7}{5}}}{p_{o}V_{o}^{\frac{7}{5}}} \right)$$

$$= nC_{V} \ln \left(\frac{(0.75p_{o})V_{o}^{\frac{7}{5}}}{p_{o}V_{o}^{\frac{7}{5}}} \right)$$

$$= nC_{V} \ln (0.75)$$

Somando os dois processos, temos a variação de entropia total:

$$\Delta S_{\text{tot}} = nC_V \left[\ln \left(2^{\frac{7}{5}} \right) + \ln(0.75) \right] = nC_V \ln \left(2^{\frac{7}{5}} * 0.75 \right)$$

Para determinar nC_V , temos que isso é igual $\frac{5}{2}nR$, mas como estamos tratando de 1 mol, n=1 e portanto:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{5}{2} R \ln \left(2^{\frac{7}{5}} * 0.75 \right) \approx 14.1912 \text{ J/K}$$
 (1.13)



Qual é a temperatura de ar originalmente a 293 K após ser comprimido rapidamente até 1/25 do seu volume original?

Solução:

Dado que o processo está ocorrendo rapidamente, podemos supô-lo como adiabático, ou seja, não ocorre troca de calor, e portanto pV^{γ} é constante. Então utilizando a equação de estado dos gases ideais (assumindo que podemos aproximar o ar como um):

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow pV^{\gamma} = \frac{nRT}{V}V^{\gamma} = nRTV^{\gamma-1}$$

Sendo o ar um gás diatômico, $\gamma=\frac{7}{5}$ e portanto $\gamma-1=\frac{2}{5},$ ou seja:

$$pV^{\frac{7}{5}} = nRT_f \left(\frac{1}{25}V\right)^{\frac{2}{5}}$$

$$nRT_iV^{\frac{2}{5}} = nRT_f \left(\frac{1}{25}V\right)^{\frac{2}{5}}$$

$$293 = T_f \left(\frac{1}{25}\right)^{\frac{2}{5}}$$

Concluindo que:

$$T_f = 1061.802 \text{ K}$$
 (1.14)