Mecânica Estatística - IFUSP - 16/8/2017
primeira série de exercícios - segunda parte
revisão do formalismo da termodinâmica

1- Um fluido simples, com um único componente, é definido pelas equações de estado

$$pv = k_B T \qquad \text{e} \qquad u = \frac{3}{2} k_B T,$$

em que u e v são a energia interna e o volume por molécula, p é a pressão, T é a temperatura absoluta, e k_B é a constante de Boltzmann.

(a) Obtenha uma "equação fundamental" na "representação da entropia", isto é, obtenha a função $s = s\,(u, v)$, em que s é a entropia por partícula.

(b) Escreva expliticitamante a função $S = S(U, V, N)$, em que $U = Nu$, $V = Nv$, e N é o número de partículas. Mostre que $S = S(U, V, N)$ é uma função homogênea de primeira ordem das suas variávies.

(b) Utilize a transformação de Legendre para obter a energia livre de Gibbs por partícula, $g = g\,(T, p)$.

(c) Obtenha expressões para o calor específico a volume constante, c_V, o calor específico a pressão constante, c_p, e a compressibilidade isotérmica, $\kappa_T = -\left(\partial v / \partial p\right)_T / v$.

2- No modelo do "gás de rede" sem interações entre as partículas, a entropia é dada por

$$S = k_B \left[V \ln V - N \ln N - (V - N) \ln (V - N) \right],$$

em que V é o volume, N é o número de partículas, e k_B é a constante de Boltzmann.

(a) Mostre que $S = S\,(V, N)$ é uma função homogênea de primeiro grau de V e N, que são as únicas "variáveis extensivas" em consideração.

(b) Obtenha uma expressão para $p = p\,(T, \rho)$, em que p é a pressão, T é a temperatura absoluta, e $\rho = N/V$ é a densidade de partículas. Note que essa expressão é a forma análoga da lei de Boyle para os gases ideais. Escreva uma expansão de $p = p\,(T, \rho)$ como uma série de potências da densidade ρ. Obtenha o termo dominante dessa série para densidades muito pequenas. Desenhe um gráfico de p contra ρ para temperatura fixa.

(c) Obtenha uma expressão para o potencial químico μ em termos de T e ρ. Desenhe um gráfico de μ contra ρ para temperatura fixa.

3- Um sistema simples é definido pelas equações de estado

$$u = pv \qquad \text{e} \qquad p = AT^n,$$

em que u e v são a energia interna e o volume por mol, p é a pressão, T é a temperatura absoluta, e A é uma constante positiva.

Obtenha os valores do expoente n para que essas equações de fato representem um sistema termodinâmico. Qual a equação fundamental desse sistema na representação da entropia? Qual a nova forma dessa equação fundamental na representação de Helmholtz? Qual a relação desse exercício com a "termodinâmica da radiação"? Qual a expressão da lei de Stefan-Boltzmann da radiação de um corpo negro?

4- O potencial químico de um fluido simples de um único componente é dado pela expressão

$$\mu = \mu_o(T) + k_B T \ln \frac{p}{p_o(T)},$$

em que T é a temperatura, p é a pressão, k_B é a constante de Boltzmann, e as funções $\mu_o(T)$ e $p_o(T)$ são bem comportadas. Mostre que este sistema obedece a lei de Boyle dos gases ideais. Qual a expressão da energia livre de Helmholtz desse sistema? Obtenha expressões para o calor específico a pressão constante e para a compressibilidade isotérmica.

5- Demonstre a relação famosa entre os calores específicos de um fluido simples,

$$c_P - c_V = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T},$$

em que v é o volume específico (e os outros símbolos têm os seus significados usuais).

6- A energia livre por monômero associada a um modelo estatístico elementar para uma cadeia polimérica é dada pela relação

$$g = g(T, \sigma) = -k_B T \ln \left[\frac{4\pi k_B T}{\sigma} \operatorname{senh} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right) \right],$$

em que σ é a tensão entre as extremidades da cadeia (em unidades convenientes).

(a) A distância L entre as extremidades da cadeia polimérica, dividida pelo número N de monômeros, é dada pela equação de estado

$$l = \frac{L}{N} = -\left(\frac{\partial g}{\partial \sigma}\right)_T .$$

Para tensão σ fixa, mostre que l diminui com o aumento da temperatura T (ao contrário do comportamento dos sólidos usuais, que se dilatam com o aumento da temperatura).

(b) Obtenha uma expressão para a entropia por monômero,

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_l .$$

(c) Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz por monômero, $f = f(T, l)$. No limite de altas temperaturas, mostre que a parte elástica da energia livre desse "sólido entrópico" comporta-se como o potencial elástico da lei de Hooke, mas com uma constante de mola que depende linearmente da temperatura.

7- Considere uma mistura de dois gases ideais monoatômicos. A energia livre de Helmholtz desse sistema é dada por

$$F = -N_1 RT \ln \frac{V}{N_1} - N_2 RT \ln \frac{V}{N_2} - \frac{3}{2} RT (N_1 + N_2) \ln T - RT (c_1 N_1 + c_2 N_2),$$

em que N_1 e N_2 são os números de moles de cada componente e c_1 e c_2 são duas constantes.

(i) Verifique a "lei de Dalton" das pressões parciais.

(ii) Obtenha a entropia e o calor específico a volume constante.

(iii) Definindo as frações molares

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \qquad x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2},$$

com $N = N_1 + N_2$, note que a energia livre de Helmholtz também pode ser escrita na forma

$$F = -NRT \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} NRT \ln T - NRTc - NRT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] .$$

Qual a interpretação (significado físico) do último termo dessa expressão?

(iv) Obtenha a energia livre de Gibbs desse sistema.

(v) Mostre que o potencial químico associado à componente j (também chamado potencial de Gibbs molar parcial) é dado por

$$\mu_j = RT\left[\phi_j(T) + \ln p + \ln X_j\right],$$

em que p é a pressão, $\phi_j(T)$ é uma função apenas da temperatura e $X_j = N_j/N$ é uma fração molar. Qual a forma de $\phi_j(T)$ para esse gás ideal?

8- A energia livre por partícula de um sistema magnético é dada pela função $g = g(T, H)$, tal que

$$dg = -sdT - mdH,$$

em que s é a entropia por partícula, m é a magnetização por partícula, e H é o campo magnético externo. Considere um sistema magnético obedecendo a "lei de Curie",

$$m = C\frac{H}{T},$$

em que C é uma constante positiva (constante de Curie). Mostre que

$$c_M = c_H + D,$$

em que c_M e c_H são os calores específicos a magnetização e a campo constantes, respectivamente. Qual a expressão de D?

****