Mecânica Estatística – 4302401

Lista de exercícios 2

Primeiro semestre de 2023

1. (Callen) A equação fundamental do sistema A é

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3},$$

e da mesma forma para o sistema B, sendo R, v_0 e θ constantes positivas. Os dois sistemas são separados por uma parede rígida, impermeável e adiabática. O sistema A tem um volume de $9 \times 10^{-6}\,\mathrm{m}^3$ e contém 3 mols de moléculas. O sistema B tem um volume de $4 \times 10^{-6}\,\mathrm{m}^3$ e contém 2 mols de moléculas. A energia total do sistema composto é de $80\,\mathrm{J}$. Faça o gráfico da entropia como função de $U_A/\left(U_A + U_B\right)$. Se a parede interna torna-se agora diatérmica e o sistema atinge o equilíbrio térmico, quais são as novas energias internas dos dois sistemas?

2. (Callen) A equação fundamental de um tipo particular de sistema de dois componentes é

$$S = NA + NR\ln\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} - N_1 R\ln\frac{N_1}{N} - N_2 R\ln\frac{N_2}{N},$$

com $N = N_1 + N_2$, sendo A uma constante não especificada e $R = 8{,}3\,\mathrm{J/mol\cdot K}$ a constante universal dos gases. Um cilindro fechado rígido de volume total igual a 10 litros é dividido em duas câmaras de volumes iguais por uma membrana diatérmica rígida, permeável ao primeiro componente mas impermeável ao segundo. Em uma das câmaras coloca-se uma amostra do sistema com parâmetros iniciais $N_1^{(1)} = 0{,}5\,\mathrm{mol}$, $N_2^{(1)} = 0{,}75\,\mathrm{mol}$, $V^{(1)} = 5\,\mathrm{litros}$ e $T^{(1)} = 300\,\mathrm{K}$. Na segunda câmara coloca-se uma outra amostra do sistema com parâmetros iniciais $N_1^{(2)} = 1\,\mathrm{mol}$, $N_2^{(2)} = 0{,}5\,\mathrm{mol}$, $V^{(2)} = 5\,\mathrm{litros}$ e $T^{(2)} = 250\,\mathrm{K}$. Após atingido o equilíbrio, quais são os valores:

   (a) dos números $N_1^{(1)}$ e $N_1^{(2)}$ de partículas do primeiro componente em cada uma das câmaras?

   (b) Da temperatura T?

   (c) Das pressões $P^{(1)}$ e $P^{(2)}$ em cada câmara?

3. (Callen, adaptado) Uma equação fundamental simples que exibe algumas das propriedades qualitativas típicas de sólidos cristalinos é

$$u = Ae^{b(v-v_0)^2} s^{4/3} e^{s/3k_B},$$

em que A, b e v_0 são constantes positivas, as grandezas intensivas são medidas por átomo e k_B é a constante de Boltzmann.

   (a) Mostre que o sistema satisfaz o teorema de Nernst, ou seja, que sua entropia vai a zero quando a temperatura vai a zero.

   (b) Mostre que c_v, o calor específico a volume constante medido por átomo, é proporcional a T^3 em baixas temperaturas. Esse é um fato comumente observado, que foi explicado por P. Debye utilizando mecânica estatística, como será discutido em uma aula futura.

   (c) Mostre que, em altas temperaturas, $c_v \to 3k_B$. Esse valor é observado experimentalmente e é consequência do "teorema da equipartição", que será demonstrado por meio da mecânica estatística em uma aula futura.

4. Deduza a "relação de Gibbs–Duhem" na representação de entropia,

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{p}{T}\right).$$

Dica: a partir da relação de Euler, isole S e tome diferenciais; em seguida, compare com a forma

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN.$$

5. Considere um sistema composto, com N partículas e volume V, mantido a uma temperatura T constante pelo contato com um reservatório térmico. As paredes entre o sistema composto e o reservatório térmico são diatérmicas, porém fixas e impermeáveis. Inicialmente, a parede interna, fixa e impermeável, separa o sistema composto em dois subsistemas 1 e 2 com parâmetros $\left(V_1^{(0)}, N_1\right)$ e $\left(V_2^{(0)}, N_2\right)$.

   (a) Após essa parede tornar-se móvel, mostre, utilizando a representação de Helmholtz, que a nova condição de equilíbrio mecânico é

$$p_1 = p_2,$$

   sendo p_1 (p_2) a pressão no subsistema 1 (2).

(b) Para um fluido de van der Waals, a pressão é dada em função da temperatura, do volume e do número de partículas por,

$$p\left(T,V,N\right)=\frac{Nk_BT}{V-Nb}-a\frac{N^2}{V^2},$$

em que a e b são constantes positivas. Mostre que, se os fluidos nos subsistemas 1 e 2 obedecem a essa equação de estado, uma condição suficiente para o equilíbrio mecânico do item anterior é

$$\frac{N_1}{V_1}=\frac{N_2}{V_2}=\frac{N}{V},$$

em que V_1 e $V_2=V-V_1$ são os novos volumes de equilíbrio dos subsistemas. (Embora suficiente, essa condição não é necessária!)

6. Para uma faixa elástica de comprimento L, em temperatura T e sob uma tensão J, verifica-se que

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_L=\frac{aL}{L_0}\left[1-\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right]$$

e

$$\left(\frac{\partial J}{\partial L}\right)_T=\frac{aT}{L_0}\left[1+2\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right],$$

em que L_0 é o comprimento da faixa não esticada (que é independente da temperatura) e a é uma constante.

(a) Obtenha a equação de estado $J\left(T,L\right)$ desse sistema, e mostre que ela pode ser escrita na forma $J\left(T,L\right)=Tg\left(L\right)$, sendo $g\left(L\right)$ uma função apenas de L.

(b) O trabalho realizado sobre uma faixa quando seu comprimento aumenta de uma quantidade infinitesimal dL é JdL, de modo que para esse sistema a primeira lei da termodinâmica toma a forma

$$dU=T\,dS+J\,dL.$$

A partir da energia livre de Helmholtz, $F\left(T,L\right)=U-TS$, mostre que

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \qquad \text{e} \qquad J=\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T.$$

Em seguida, demonstre a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T=-\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_L.$$

(c) Combine os resultados dos itens anteriores para mostrar que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0,$$

e que portanto a energia interna é função apenas de T, ou seja, para qualquer mudança de estado é possível escrever

$$dU = C_L\, dT,$$

em que C_L é a capacidade térmica da faixa a comprimento constante.

(d) A partir da primeira lei da termodinâmica, mostre que

$$dS = \frac{C_L}{T} dT - g\left(L\right) dL,$$

e a partir daí que a variação de entropia da faixa entre dois estados de equilíbrio caracterizados por (T_1,L_1) e (T_2,L_2) é dada por

$$\Delta S = C_L \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - aL_0\left[h\left(\frac{L_2}{L_0}\right) - h\left(\frac{L_1}{L_0}\right)\right],$$

em que

$$h\left(x\right) = \frac{x^2}{2} + \frac{1}{x}$$

e se supõe que C_L seja constante.

(e) Suponha que C_L seja constante e que a faixa seja esticada de forma adiabática de uma condição inicial de comprimento L_i e temperatura T_i até uma condição final de comprimento L_f e temperatura T_f. Determine T_f em função de L_i, T_i e L_f.

7. Um pequeno sistema termodinâmico, inicialmente a uma temperatura T_S, é colocado em contato com um reservatório térmico, a uma temperatura T_R, sendo permitida a troca de calor entre ambos. Após um certo tempo, o "universo", formado pelo sistema termodinâmico mais o reservatório térmico, atinge o equilíbrio térmico, à temperatura T_R. Até qual temperatura inicial T_S o sistema pequeno experimenta, comparando o início e o final do processo, uma variação de entropia maior do que a variação de entropia do universo?

(a) $T_S = T_R/10$

(b) $T_S = T_R/2$

(c) $T_S = T_R$

(d) $T_S = 2T_R$

(e) $T_S = 10T_R$

8. A compressibilidade isotérmica κ_T de um gás é definida por $\kappa_T = -V^{-1}\left(\partial V/\partial p\right)_{T,N}$, enquanto a compressibilidade adiabática é $\kappa_S = -V^{-1}\left(\partial V/\partial p\right)_{S,N}$, em que V, p, T e S representam, respectivamente, o volume, a pressão, a temperatura e a entropia do gás. Indique a alternativa que corresponde ao valor correto da razão κ_T/κ_S para um gás, em função do seu coeficiente de expansão adiabática $\gamma = c_p/c_V$, sendo c_p o calor específico a pressão constante e c_V o calor específico a volume constante. Dica: utilize as identidades entre derivadas parciais discutidas nas notas de aula.

   (a) $1+\gamma$
   (b) $1+1/\gamma$
   (c) $1-\gamma$
   (d) γ
   (e) $1/\gamma$