

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
7600023 - Termodinâmica e Física Estatística - 2022-2
Prof. Leonardo Paulo Maia
Gabarito parcial da prova 03 - 2022/12/13

1. (2,0) Mostre que, para qualquer gás à temperatura T ,

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

Resolução: As variáveis independentes T e V apontam claramente para o uso da energia livre de Helmholtz.

$$\begin{cases} dU = TdS - PdV + \mu dN \\ F = U - TS \end{cases} \implies \boxed{dF = -SdT - PdV + \mu dN}$$

Dois fatos relevantes seguem da expressão de dF . Primeiro,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (1)$$

Segundo, pela igualdade das derivadas parciais mistas de 2a. ordem de F em relação a T e V , emerge a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (2)$$

O expressão desejada surge da substituição de F na eq. (1) e do posterior uso da eq. (2), observando o papel de T como constante.

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial(U - TS)}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &\therefore \boxed{P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}} \end{aligned}$$

2. (2,5) O potencial químico de um fluido simples monoespécie é dado por

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \log \left[\frac{P}{P_0(T)} \right],$$

onde as funções $\mu_0(T)$ e $P_0(T)$ são suaves. Mostre que $PV = NK_B T$.

Resolução: A presença exclusiva de variáveis intensivas aponta para dois caminhos promissores. O primeiro seria baseado na energia livre de Gibbs, onde μ seria uma função de T e P . O segundo seria baseado no potencial grão canônico, onde P seria uma função de T e μ . Mas nada parece ser tão rápido quanto o terceiro caminho definido pela invocação da relação de Gibbs-Duhem $\boxed{0 = SdT - VdP + Nd\mu}$, famosa exatamente por envolver apenas variáveis intensivas e facilmente obtida a partir da relação de Euler $U = TS - PV + \mu N$ e da forma diferencial da 1a. lei, $dU = TdS - PdV + \mu dN$.

Basta analisarmos a diferencial da expressão do enunciado, mas nem é necessário calculá-la por completo. Da relação de Gibbs-Duhem, $d\mu = (V/N)dP - (S/N)dT$ e basta igualar V/N e $(\partial\mu/\partial P)_T$. Mas

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial[k_B T \log P]}{\partial P} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \log P}{\partial P} \right)_T = \frac{k_B T}{P}$$

e

$$\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P} \implies \boxed{PV = Nk_B T}.$$

3. (2,0) Um fluido puro é descrito pelo grão potencial $\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$

$$\Phi = V f_0(T) \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right),$$

onde a função $f_0(T)$ é suave. Determine as equações de estado nessa representação.

Resolução:

$$\begin{cases} dU = TdS - PdV + \mu dN \\ \Phi = U - TS - \mu N \end{cases} \implies \boxed{d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu}$$

As equações de estado são

$$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -V \left\{ f_0'(T) \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) + f_0(T) \left[\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \right] \cdot \left(\frac{-\mu}{k_B T^2} \right) \right\},$$

$$P(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -f_0(T) \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$$

e

$$N(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -V f_0(T) \left[\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \right] \cdot \left(\frac{1}{k_B T} \right).$$

4. (2,5) Se a for apenas uma constante, obtenha a energia livre de Helmholtz por partícula $f(T, v)$ de um sistema com equações de estado $u = (3/2)Pv$ e $P = avT^4$.

Resolução: Como $df = -s dT - P dv$, se P estiver expresso em termos de T e v , como neste exercício, sabemos que podemos integrar a pressão parcialmente em relação a v para obter o oposto de f , que, derivado parcialmente em relação a T , leva à entropia por partícula s em termos de T e v . Assim, se $h(T)$ for uma arbitrária e suave função exclusivamente de T e o termo entre chaves representar a mais geral primitiva parcial de P em relação a v ,

$$s(T, v) = \frac{\partial}{\partial T} \Big|_v \left\{ \frac{av^2T^4}{2} + h(T) \right\} = 2av^2T^3 + h'(T).$$

Por outro lado, como $f = u - Ts$ e as duas equações do enunciado podem ser combinadas para expressar u como função de T e v ,

$$u = \frac{3}{2}av^2T^4,$$

uma expressão preliminar para f é obtida diretamente das duas expressões acima,

$$f(T, v) = u - Ts = -\frac{1}{2}av^2T^4 - T \cdot h'(T).$$

Por que “preliminar”? Porque a função h não é completamente arbitrária e todo o procedimento deve ser verificado em sua auto-consistência. Como f também é dada pelo oposto do termo entre chaves no cálculo de s , é preciso que $-Th'(T) = -h(T)$. Mas

$$Th' = h \implies \frac{dh}{h} = \frac{dT}{T} \implies \log h = \log T + K \implies h(T) = s_0 \cdot T,$$

onde K e s_0 são constantes arbitrárias, mas o “nome” s_0 é justificado pelo papel de $h'(T)$ na entropia. Finalmente,

$$\boxed{f(T, v) = -\frac{1}{2}av^2T^4 - s_0T}.$$