



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 04116

1º semestre de 2013

Prof. Jürgen Stilck

Solução do exercício 4-2

Para começar, é bom frisar que este exercício tem um nível de dificuldade acima dos demais dessa lista, tendo sido incluído como exemplo de como reduzir derivadas quando o potencial químico aparece, caso que não é tratado explicitamente no livro texto, mas é discutido no livro do Callen, por exemplo. Quando o potencial químico aparece em alguma derivada, inicialmente procuramos trazê-lo para o numerador e depois o eliminamos usando a equação de Gibbs-Duhem $d\mu = -sdT + vdp$. No nosso caso, como queremos estimar a variação do potencial químico a uma pequena alteração do volume em condições adiabáticas, a derivada procurada é:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

Vamos eliminar o potencial químico usando a relação de Gibbs-Duhem:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

Agora, podemos prosseguir reduzindo as duas derivadas acima usando o procedimento descrito no livro texto. Começamos trazendo a entropia para o

numerador:

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

No denominador, vemos que temos C_v/T . Quanto ao numerador, notamos pelas variáveis (T, V, N) que podemos usar uma relação de Maxwell obtida na representação de Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}.$$

Reduzimos esta última derivada trazendo o volume para o numerador:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}} = \frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

Combinando os resultados obtidos até agora, temos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{T\alpha}{\kappa_T C_V}.$$

Utilizando um processo semelhante, podemos reduzir a outra derivada que precisamos, obtendo:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{C_p}{V C_V \kappa_T}$$

Substituindo os dois últimos resultados na relação obtida acima para a derivada original, obtemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} &= -s \frac{T\alpha}{\kappa_T C_V} + v \frac{C_p}{V C_V \kappa_T} = \\ &= \frac{1}{N \kappa_T C_V} (-ST\alpha + C_p). \end{aligned}$$

Finalmente, usamos a relação

$$C_V = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

para eliminar C_V , obtendo o resultado:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{C_p - ST\alpha}{N(\kappa_T C_p - TV\alpha^2)}.$$

Considerando os vários passos necessários para obter o resultado, é interessante verificar se a expressão que encontramos é dimensionalmente coerente. A unidade do lado esquerdo da expressão é

$$\left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} \right] = \frac{\text{J}}{\text{mol m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{mol m}^2} = \frac{\text{Pa}}{\text{mol}}.$$

Já no lado direito da equação, notamos que a dimensão do numerador é J/K, enquanto a do denominador é mol J/(K Pa), o que torna a expressão coerente do ponto de vista dimensional. Finalmente, se há uma redução do volume $\Delta V = -0,01V$, podemos estimar:

$$\Delta \mu \approx \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} \Delta V = -0,01 V \frac{C_p - ST\alpha}{N(\kappa_T C_p - TV\alpha^2)}.$$

Como curiosidade, vamos verificar como fica esta função resposta no caso de um gás ideal, para o qual temos $\kappa_T = 1/p$, $\alpha = 1/T$ e $C_p = N(c + R)$. Substituindo esses valores na expressão, lembrando ainda que $pV = NRT$, obtemos para a derivada que reduzimos, para um gás ideal:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{p(c + R - s)}{Nc}.$$