



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 00175

1º semestre de 2013

Prof. Jürgen Stilck

3/7/2013

Resolução da 2ª Prova

Questão 1

a) O diferencial da entropia do sistema composto é:

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} =$$
$$\frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2.$$

Como o sistema é isolado $dU_1 + dU_2 = 0$, logo

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1.$$

Na condição final de equilíbrio, S é máxima, logo $dS = 0$, ou seja $T_1 = T_2$.

b) Temos que:

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} = \frac{3R}{2u_1} \frac{1}{T_2} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} = \frac{5R}{2u_2}.$$

Como a energia interna total é constante:

$$\frac{3}{2}N_1T_1 + \frac{5}{2}N_2T_2 = (\frac{3}{2}N_1 + \frac{5}{2}N_2)T_0,$$

onde T_0 é a temperatura final de equilíbrio. Portanto:

$$T_0 = \frac{\frac{3}{2}N_1T_1 + \frac{5}{2}N_2T_2}{\frac{3}{2}N_1 + \frac{5}{2}N_2}.$$

As energias internas de cada subsistema no estado final serão:

$$U_1 = \frac{3}{2}N_1T_0$$

e

$$U_2 = \frac{5}{2}N_2T_0.$$

c) A entropia no estado inicial é:

$$S_i = \frac{3}{2}N_1 \ln \left(\frac{3T_1}{2u_0} \right) + \frac{5}{2}N_2 \ln \left(\frac{5T_2}{2u_0} \right).$$

No estado final, teremos:

$$S_f = \frac{3}{2}N_1 \ln \left(\frac{3T_0}{2u_0} \right) + \frac{5}{2}N_2 \ln \left(\frac{5T_0}{2u_0} \right).$$

Temos, portanto, que:

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{3}{2}N_1 \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) + \frac{5}{2}N_2 \ln \left(\frac{T_0}{T_2} \right).$$

d) Vamos chamar

$$a_1 = \frac{\frac{3}{2}N_1}{\frac{3}{2}N_1 + \frac{5}{2}N_2}$$

e

$$a_2 = 1 - a_1 = \frac{\frac{5}{2}N_2}{\frac{3}{2}N_1 + \frac{5}{2}N_2}.$$

Então:

$$T_0 = a_1T_1 + (1 - a_1)T_2 = T_2 + a_1(T_1 - T_2).$$

Definindo $\delta = T_2/T_1$, podemos escrever a variação da entropia como:

$$\Delta S = \frac{3}{2}N_1 \ln[\delta + a_1(1 - \delta)] + \frac{5}{2}N_2 \ln[1 + a_1(1/\delta - 1)] =$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{3}{2}N_1 + \frac{5}{2}N_2 \right) \ln[\delta + a_1(1 - \delta)] - \frac{5}{2}N_2 \ln \delta = \\
& \left(\frac{3}{2}N_1 + \frac{5}{2}N_2 \right) \{ \ln[\delta + a_1(1 - \delta)] - (1 - a_1) \ln \delta \} = \\
& \left(\frac{3}{2}N_1 + \frac{5}{2}N_2 \right) \{ \ln[a_1 + a_2\delta] - a_2 \ln \delta \}.
\end{aligned}$$

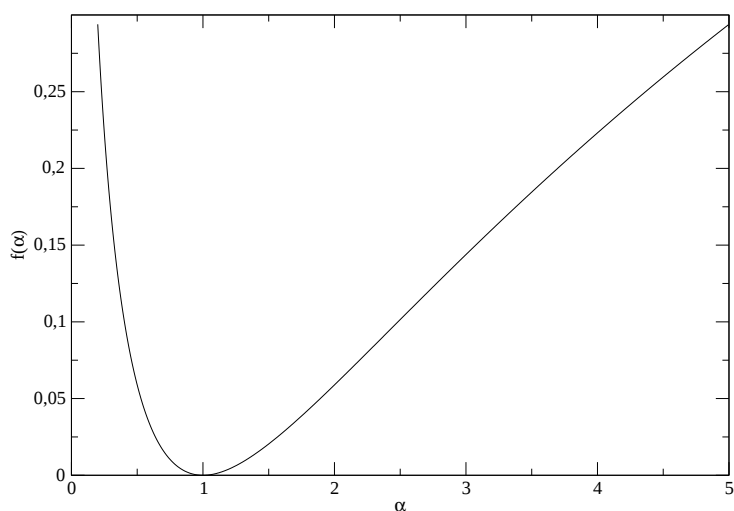
Lembrando que $\delta \geq 0$ e que $a_1 = a_2 - 1$ e a_2 assumem valores no intervalo $[0, 1]$, vemos que a função

$$f(\delta) = \ln[a_1 + a_2\delta] - a_2 \ln \delta$$

diverge para ∞ quando $\delta \rightarrow 0$ e $\delta \rightarrow 1$. Sua derivada

$$f'(\delta) = \frac{a_1 a_2 (\delta - 1)}{\delta(a_1 + a_2\delta)}$$

se anula apenas para $\delta = 1$. Temos ainda que $f(1) = 0$, então a função é positiva para todo $\delta > 0$, exceto no seu mínimo em $\delta = 1$, onde ela se anula. Isso está de acordo com a nossa intuição (e a segunda lei), que diz que a entropia do sistema sempre deve aumentar, a não ser quando as temperaturas iniciais dos dois sistemas forem iguais. Abaixo vemos um gráfico de $f(\alpha)$, para $a_1 = a_2 = 1/2$.



Questão 2

a) Temos $dg = -sdT + vdp$. A partir da equação fundamental:

$$v = \frac{\partial g}{\partial p} = RT \frac{1}{p},$$

o que leva a $pv = RT$.

b) Temos:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right).$$

A partir da equação fundamental dada, vem:

$$\frac{\partial g}{\partial T} = \phi'_0(T) + R \ln \left(\frac{p}{p_0(T)} \right) - RT \frac{p'_0(T)}{p_0(T)},$$

e

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = \phi''_0(T) - 2R \frac{p'_0(T)}{p_0(T)} - RT \left[\frac{p''_0(T)}{p_0(T)} - \left(\frac{p'_0(T)}{p_0(T)} \right)^2 \right],$$

o que leva a:

$$c_p = -T \phi''_0(T) + \frac{RT}{p_0(T)} \left[2p'_0(T) + T \left(p''_0(T) - \frac{p'^2_0(T)}{p_0(T)} \right) \right].$$

c) Lembrando que $f = g - pv$, temos:

$$f = \phi_0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0(T)} \right) - pv.$$

Como $p = RT/v$, vem:

$$f = \phi_0(T) + RT \left[\ln \left(\frac{RT}{p_0(T)v} \right) - 1 \right].$$

Questão 3

a) O princípio de Joule (conservação da energia) assegura que em qualquer processo termodinâmico devemos ter $\Delta U = Q - W$. Se o processo for isotérmico:

$$Q = \int T dS = T \Delta S,$$

e o trabalho realizado pelo sistema no processo isotérmico será

$$-W_T = \Delta U - Q = \Delta U - T \Delta S.$$

Por outro lado, a energia livre de Helmholtz é definida pela transformada de Legendre $F = U - TS$, de maneira que a variação de F num processo isotérmico será $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, o que leva a $-W_T = \Delta F$.

b) Vamos aplicar o resultado acima ao processo isotérmico descrito. A energia livre de Helmholtz inicial é:

$$F_i = -T_R \left[c \ln \left(\frac{T_R}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V_a}{v_0} \right) + c \ln \left(\frac{T_R}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V - V_a}{v_0} \right) \right].$$

Na situação final, teremos:

$$F_f = -T_R \left[c \ln \left(\frac{T_R}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V_b}{v_0} \right) + c \ln \left(\frac{T_R}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V - V_b}{v_0} \right) \right].$$

Podemos, então, determinar a variação da energia livre de Helmholtz:

$$\Delta F = F_f - F_i = -RT_R \ln \left(\frac{V_b(V - V_b)}{V_a(V - V_a)} \right).$$

Logo,

$$W_T = -\Delta F = RT_R \ln \left(\frac{V_b(V - V_b)}{V_a(V - V_a)} \right).$$