



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 00175

1º semestre de 2013

Prof. Jürgen Stilck

7/8/2013

Resolução da 3ª Prova

Questão 1

a) Temos que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v} =$$

Para reduzir a derivada do numerador, usamos uma relação de Maxwell na representação de Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial f}{\partial v} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Assim:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Reduzindo a derivada restante temos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T},$$

o que leva a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{\alpha T}{\kappa_T c_v}.$$

b) Da equação de estado, temos:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTB_2}{v^2},$$

daí podemos obter:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{RB_2}{v^2}.$$

Substituindo na expressão do item a) e a capacidade térmica molar, vem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\frac{2T}{3v} \left(1 + \frac{B_2}{v}\right).$$

c) Podemos aproximar:

$$\begin{aligned} \Delta T &\approx \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \Delta v = \\ &v_0 \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \frac{\Delta v}{v_0} = \\ &-\frac{2T_0}{3} \left(1 + \frac{B_2}{v_0}\right) \times -0,001 = \\ &\frac{T_0}{1500} \left(1 + \frac{B_2}{v_0}\right). \end{aligned}$$

Questão 2

a) A partir da conservação de energia e da definição da energia livre de Gibbs para um magneto, vemos que $dg = -sdT - mdH$, de maneira que as equações de estado são:

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

e

$$\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_T = -m.$$

b) Notamos que:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial H}\right) = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial H \partial T}\right) = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

c) Temos que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H}.$$

Para reduzir o numerador, usamos a relação de Maxwell do item anterior, já o denominador será dado por c_H/T . Então, concluímos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -T \frac{\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H}{c_H}.$$

Como o sistema obedece à lei de Curie $m = CH/T$, teremos:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2},$$

o que nos leva ao resultado:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = \frac{CH}{Tc_H}.$$

Questão 3

a) Para determinar a concavidade de $f(T)$, analisamos o sinal da sua segunda derivada:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial T} &= -R \left[\ln \left(1 + e^{-N_A \epsilon / (RT)} \right) + \frac{N_A \epsilon}{RT} \frac{1}{1 + e^{N_A \epsilon / (RT)}} \right] \\ \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} &= -\frac{(N_A \epsilon)^2}{RT^3} \frac{e^{N_A \epsilon / (RT)}}{(1 + e^{N_A \epsilon / (RT)})^2}.\end{aligned}$$

Notamos que a derivada segunda é sempre negativa, o que significa que $f(T)$ é côncava, como esperamos.

b) A entropia é:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = R \left[\ln \left(1 + e^{-N_A \epsilon / (RT)} \right) + \frac{N_A \epsilon}{RT} \frac{1}{1 + e^{N_A \epsilon / (RT)}} \right].$$

No limite $T \rightarrow 0$, ela se anula, como esperado pelo princípio de Nernst-Planck.

c) Obtemos $u(T)$ através de uma transformada de Legendre inversa:

$$u(T) = f(T) + Ts = \frac{N_A \epsilon}{1 + e^{N_A \epsilon / (RT)}}.$$

Tomando o limite $T \rightarrow 0$, vemos que $u(T) \rightarrow 0$, o que corresponde à situação em que todos os átomos estão no estado fundamental.