

Solução dos exercícios do capítulo 3, pp. 49-50

Exercício 1. Ao longo de uma isocórica

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = Nc \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = Nc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ao longo de uma isobárica

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = N(c + R) \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = N(c + R) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Exercício 2. Admitimos que volume do corpo seja mantido constante. Sob essa condição, o corpo passa de um estado inicial à temperatura T_1 para um estado final à temperatura T_0 . Durante esse processo há uma variação da energia interna ΔU e uma variação da entropia ΔS que são determinados por meio de um processo isocórico:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_0} C dT = C(T_0 - T_1)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C}{T} dT = C \ln \frac{T_0}{T_1}$$

A variação total da energia ΔU_{total} , do reservatório mais o sistema, é dada por

$$\Delta U_{\text{total}} = Q_{\text{RT}} + \Delta U$$

em que Q_{RT} é o calor recebido pelo reservatório térmico. A variação total da entropia S_{total} vale

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{RT}} + \Delta S = \frac{Q_{\text{RT}}}{T_0} + \Delta S$$

Quando o sistema é colocado em contato térmico direto com o reservatório não haverá variação total da energia de modo que $\Delta U_{\text{total}} = 0$ e portanto $Q_{\text{RT}} = -\Delta U$ que substituído na equação para ΔS_{total} acarreta

$$\Delta S_{\text{total}} = -\frac{\Delta U}{T_0} + \Delta S = \frac{C}{T_0}(T_1 - T_0) + C \ln \frac{T_0}{T_1} > 0$$

Para demonstrar que $\Delta S_{\text{total}} > 0$, definimos a variável $x = T_1/T_0$ e escrevemos

$$\Delta S_{\text{total}} = C(x - 1 - \ln x)$$

Agora basta observar que a reta descrita por $y = x - 1$ está sempre acima da curva descrita por $y = \ln x$ para quaisquer valores de $x \neq 1$, como se vê na figura 1.

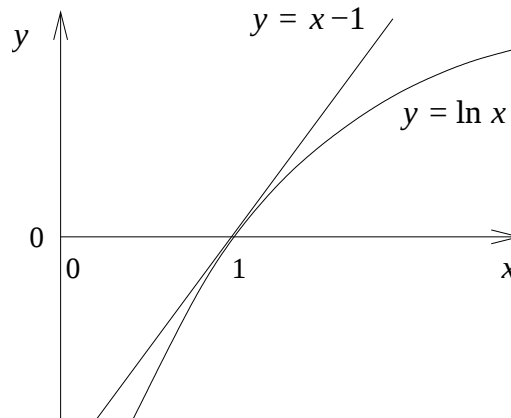


Figure 1: Exercício 2.

O máximo trabalho se obtém quando o corpo passa do estado inicial ao estado final de equilíbrio com o reservatório por meio de um processo em que a entropia total permanece invariante, isto é, $\Delta S_{\text{total}} = 0$, de modo que $Q_{\text{RT}} = -T_0 \Delta S$. O trabalho máximo W_{max} será igual a $W_{\text{max}} = -\Delta U_{\text{total}}$ ou seja

$$W_{\text{max}} = -Q_{\text{RT}} - \Delta U = T_0 \Delta S - \Delta U$$

Portanto

$$W_{\text{max}} = C T_0 \ln \frac{T_0}{T_1} - C (T_0 - T_1)$$

Notar que $W_{\text{max}} > 0$.

Exercício 3. A variação total da energia é dada por

$$\Delta U_{\text{total}} = C(T_0 - T_1) + C(T_0 - T_2)$$

onde T_0 é a temperatura final, não determinada ainda. A primeira e a segunda parcelas são as variações das energias dos corpos 1 e 2, respectivamente. A variação total da entropia vale

$$\Delta S_{\text{total}} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C}{T} dT + \int_{T_2}^{T_0} \frac{C}{T} dT = C \ln \frac{T_0}{T_2} + C \ln \frac{T_0}{T_1} = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}$$

A primeira e segunda parcelas são as variações das entropias dos corpos 1 e 2, respectivamente.

a) Quando os corpos são colocados em contato térmico direto, não há variação total da energia, $\Delta U_{\text{total}} = 0$, e portanto

$$C(T_0 - T_1) + C(T_0 - T_2) = 0 \quad \rightarrow \quad T_0 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

Substituindo esse resultado na equação para a variação total da entropia

$$\Delta S_{\text{total}} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

Para mostrar que $\Delta S_{\text{total}} > 0$ basta mostrar que o argumento do logaritmo é maior do que a unidade, isto é, mostrar que

$$(T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2$$

Mas essa desigualdade é equivalente à desigualdade

$$(T_1 - T_2)^2 > 0$$

que é sempre válida, desde que $T_1 \neq T_2$.

b) O máximo trabalho é obtido quando $\Delta S_{\text{total}} = 0$, ou seja quando

$$T_1 T_2 = T_0^2 \quad \rightarrow \quad T_0 = \sqrt{T_1 T_2}$$

Substituindo esse resultado na expressão para a variação total da energia, obtemos

$$W_{\text{max}} = -\Delta U_{\text{total}} = C(T_1 + T_2 - 2T_0) = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

No primeiro caso a temperatura final é a média aritmética enquanto no segundo caso a temperatura final é a média geométrica. Mas a média aritmética é sempre maior ou igual à média geométrica pois

$$(T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \geq \sqrt{T_1 T_2}$$

Exercício 4. Começamos por expandir $U(S, V)$ em torno do ponto (S_0, V_0) :

$$U(S, V) = U_0 + U_1 \Delta S + U_2 \Delta V + \frac{1}{2} U_{11} (\Delta S)^2 + U_{12} \Delta S \Delta V + \frac{1}{2} U_{22} (\Delta V)^2$$

em que $U_0 = U(S_0, V_0)$ e U_i e U_{ij} são as derivadas de primeira e segunda ordem de U relativamente a S e V , calculadas no ponto (S_0, V_0) . Além disso, estamos usando a notação $\Delta S = S - S_0$ e $\Delta V = V - V_0$. Substituindo a expansão da energia no princípio da mínima energia escrita na forma

$$U - U_0 + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \geq 0$$

obtém-se

$$\frac{1}{2} U_{11} (\Delta S)^2 + U_{12} \Delta S \Delta V + \frac{1}{2} U_{22} (\Delta V)^2 \geq 0$$

já que $T_0 = U_1$ e $p_0 = -U_2$.

Colocando $\Delta V = 0$, conclui-se dessa desigualdade que $U_{11} \geq 0$. Colocando $\Delta S = 0$, conclui-se que $U_{22} \geq 0$. Colocando $\Delta S = \lambda \Delta V$, obtém-se

$$U_{11} \lambda^2 + 2U_{12} \lambda + U_{22} \geq 0$$

desigualdade que deve ser válida para qualquer valor de λ . Isso ocorre se o discriminante for menor ou igual a zero, isto é, se

$$U_{12}^2 - U_{11} U_{22} \leq 0$$

Exercício 5. A solução deste exercício é análoga à do anterior. Substituímos a expansão

$$S(U, V) = S_0 + S_1 \Delta U + S_2 \Delta V + \frac{1}{2} S_{11} (\Delta U)^2 + S_{12} \Delta U \Delta V + \frac{1}{2} S_{22} (\Delta V)^2$$

no princípio da máxima entropia na forma

$$S - S_0 - \frac{1}{T_0}\Delta U + \frac{p_0}{T_0}\Delta V \leq 0$$

para obter

$$\frac{1}{2}S_{11}(\Delta U)^2 + S_{12}\Delta U\Delta V + \frac{1}{2}S_{22}(\Delta V)^2 \leq 0$$

Colocando $\Delta V = 0$, conclui-se dessa desigualdade que $S_{11} \leq 0$. Colocando $\Delta U = 0$, conclui-se que $S_{22} \leq 0$. Colocando $\Delta U = \mu\Delta V$, obtém-se

$$S_{11}\mu^2 + 2S_{12}\mu + S_{22} \leq 0$$

desigualdade que deve ser válida para qualquer valor de μ o que ocorre se

$$S_{12}^2 - S_{11}S_{22} \leq 0$$