Solução dos exercícios do capítulo 4, pp. 72-74

Exercício 1.

a)

$$S = A(UVN)^{1/3}$$

$$A(\lambda U \lambda V \lambda N)^{1/3} = A\lambda(UVN)^{1/3} = \lambda S$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{3}A(VN)^{1/3}U^{-2/3} \qquad \frac{p}{T} = \frac{1}{3}A(UN)^{1/3}V^{-2/3} \qquad \frac{\mu}{T} = -\frac{1}{3}A(UV)^{1/3}N^{-2/3}$$

$$U = \frac{S^3}{A^3VN}$$

b)

$$S = Nc\ln\frac{U}{N} + NR\ln\frac{V}{N} + Na$$

$$\lambda Nc\ln\frac{\lambda U}{\lambda N} + \lambda NR\ln\frac{\lambda V}{\lambda N} + \lambda Na = \lambda S$$

$$\frac{1}{T} = \frac{Nc}{U} \qquad \frac{p}{T} = \frac{NR}{V} \qquad \frac{\mu}{T} = -c\ln\frac{U}{N} - R\ln\frac{V}{N} - a + c + R$$

$$U = N\exp\{\frac{S}{Nc} - \frac{R}{c}\ln\frac{V}{N} - \frac{a}{c}\}$$

c)

$$S = B(U^3V)^{1/4} = BU^{3/4}V^{1/4}$$

$$B(\lambda U)^{3/4}(\lambda V)^{1/4} = B\lambda U^{3/4}V^{1/4} = \lambda S$$

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{4}BU^{-1/4}V^{1/4} \qquad \frac{p}{T} = \frac{1}{4}B(U^{3/4}V^{-3/4}$$

$$U = \frac{S^{4/3}}{B^{4/3}V^3}$$

Exercício 2.

a)

$$U = a\frac{S^3}{VN}$$

$$a\frac{(\lambda S)^3}{\lambda V\lambda N} = \lambda U$$

$$T = 3a\frac{S^2}{VN} \qquad p = a\frac{S^3}{V^2N} \qquad \mu = -a\frac{S^3}{VN^2}$$

b)

$$U = bN\exp\{\frac{S}{Nc} - \frac{R}{c}\ln\frac{V}{N}\}$$

$$b\lambda N\exp\{\frac{\lambda S}{\lambda Nc} - \frac{R}{c}\ln\frac{\lambda V}{\lambda N}\} = \lambda U$$

$$T = \frac{b}{c}\exp\{\frac{S}{Nc} - \frac{R}{c}\ln\frac{V}{N}\} \qquad p = \frac{bRN}{cV}\exp\{\frac{S}{Nc} - \frac{R}{c}\ln\frac{V}{N}\}$$

$$\mu = (1 - \frac{S}{Nc} + \frac{R}{c})b\exp\{\frac{S}{Nc} - \frac{R}{c}\ln\frac{V}{N}\}$$

c)

$$U = c\left(\frac{S^4}{V}\right)^{1/3} = c\,\frac{S^{4/3}}{V^{1/3}}$$

$$c\,\frac{(\lambda S)^{4/3}}{(\lambda V)^{1/3}} = \lambda U$$

$$T = \frac{4}{3}c\frac{S^{1/3}}{V^{1/3}} \qquad p = \frac{1}{3}c\frac{S^{4/3}}{V^{4/3}}$$

Exercício 3.

$$u = av^{-1}s^2e^{s/R}$$

$$T = \frac{\partial u}{\partial s} = 2av^{-1}se^{s/R} + \frac{a}{R}v^{-1}s^2e^{s/R} = (\frac{2}{s} + \frac{1}{R})av^{-1}s^2e^{s/R}$$

$$p = av^{-2}s^2e^{s/R}$$

Para obter o potencial químico, fazemos primeiramente a substituição $u = U/N$, $v = V/N$ e $s = S/N$ na primeira equação para obter

$$U = aV^{-1}S^2e^{S/NR}$$

e em seguida calculamos $\mu = \partial U/\partial N$,

$$\mu = -\frac{S}{N^2R}aV^{-1}S^2e^{S/NR} = -\frac{1}{R}av^{-1}s^3e^{s/R}$$

Alternativamente podemos calcular μ por meio da equação de Euler $U = TS - pV + \mu N$ que nos conduz á relação

$$\mu = u - Ts + pv = -\frac{a}{R} v^{-1} s^3 e^{s/R}$$

Exercício 4. Primeira parte

$$U = pV \qquad\qquad p = BT^2$$

A partir dessas equações, obtemos

$$U = BT^2 V$$

de onde seguem-se as relações

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{BV}{U}\right)^{1/2} \qquad\qquad \frac{p}{T} = \left(\frac{BU}{V}\right)^{1/2}$$

Portanto,

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \left(\frac{BV}{U}\right)^{1/2} \qquad\qquad \frac{\partial S}{\partial V} = \left(\frac{BU}{V}\right)^{1/2}$$

Integrando

$$S = 2\,(BVU)^{1/2} + S_0$$

em que S_0 não depende de U nem de V.

Segunda parte

$$u = \frac{3}{2} pv \qquad\qquad u^{1/2} = BTv^{1/3}$$

Dessas relações, obtemos

$$\frac{1}{T} = B\frac{v^{1/3}}{u^{1/2}} \qquad\qquad \frac{p}{T} = \frac{2B}{3}\frac{u^{1/2}}{v^{2/3}}$$

Portanto,

$$\frac{\partial s}{\partial u} = B\frac{v^{1/3}}{u^{1/2}} \qquad\qquad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{2B}{3}\frac{u^{1/2}}{v^{2/3}}$$

Integrando

$$s = 2Bu^{1/2}v^{1/3} + s_0$$

em que s_0 não depende de u nem de v.

Exercício 5. A partir das equações de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{a}{u} + bv \qquad\qquad \frac{p}{T} = \frac{c}{v} + f(u)$$

temos

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{a}{u} + bv \qquad\qquad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{c}{v} + f(u)$$

Derivando a primeira relativamente a v e a segunda, relativamente a u

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = b \qquad \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} = f'(u) \qquad \to \qquad f'(u) = b \qquad \to \qquad f(u) = bu$$

em que levamos em conta que $f(0) = 0$. Integrando $\partial s/\partial u$ dado acima

$$s = a \ln u + buv + K(v)$$

em que $K(v)$ depende de v mas não de u. Derivando relativamente a v

$$\frac{\partial s}{\partial v} = bu + K'(v)$$

Cmparando com a expressão de $\partial s/\partial v$ dado mais acima, e levando em conta que $f(u) = bu$, vemos que

$$K'(v) = \frac{c}{v} \qquad \to \qquad K(v) = c \ln v + s_0$$

em que s_0 não depdende de v nem de u. Portanto,

$$s = a \ln u + buv + c \ln v + s_0$$

que é a equação fundamental.

Exercício 6.

$$p = \frac{NRT}{V} \qquad\qquad C_v = Nc$$

Usando a relação $p = -(\partial F/\partial V)_T$ podemos escrever

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{NRT}{V}$$

Integrando em V

$$F = -NRT \ln V + NK(T)$$

em que $K(T)$ depende de T mas não de V. O fator N na segunda parcela ocorre porque F deve ser extensiva. Derivando em T obtemos a entropia

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = NR\ln V - NK'(T)$$

e a partir dela, a capacidade térmica

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -NTK''(T) = Nc$$

Portanto,

$$K''(T) = -\frac{c}{T} \qquad \rightarrow \qquad K'(T) = -c\ln T + K_1$$

$$K(T) = -c(T\ln T - T) + K_1 T + K_0$$

em que K_1 e K_0 são constantes. Finalmente,

$$F = -NRT\ln V - Nc(T\ln T - T) + NK_1 T + NK_0$$

Exercício 7. Primeira parte. A relação fundamental de um gás ideal na representação da energia é dada pela equação (4.22), que por conveniência, escrevemos na forma

$$U = NA\left(\frac{N}{V}\right)^{R/c}$$

em que A depende de S e de N e é dado por

$$A = u_0 \exp\{\frac{1}{c}[\frac{S}{N} - s_0 + R\ln v_0]\}$$

A partir de U se obtém

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{R}{c}A\left(\frac{N}{V}\right)^{(c+R)/c} \qquad \rightarrow \qquad pV = \frac{R}{c}NA\left(\frac{N}{V}\right)^{R/c}$$

portanto, usando a relação $H = U + pV$, obtemos

$$H = (1 + \frac{R}{c})NA\left(\frac{N}{V}\right)^{R/c}$$

Entretanto, H deve ser expresso em termos de p e não de V. A partir da expressão para p acima, obtemos

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{cp}{RA}\right)^{c/(c+R)}$$

Finalmente

$$H = (1 + \frac{R}{c}) N A^{c/(c+R)} \left(\frac{cp}{R}\right)^{R/(c+R)}$$

Segunda parte. Partimos da energia livre de Helmholtz de um gás ideal dada pela equação (4.61) que, por conveniência escrevemos na forma

$$F = -NT(B - R \ln N)$$

em que

$$B = c \ln \frac{T}{T_0} + a + R \ln V v_0$$

não depende de N. O potencial químico é dado por

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -BT + RT \ln N + RT$$

Invertendo

$$N = \exp\{\frac{\mu}{RT} + \frac{B-R}{R}\}$$

Usando a relação $\Phi = F - \mu N$, temos

$$\Phi = -NRT = -RT \exp\{\frac{\mu}{RT} + \frac{B-R}{R}\}$$

Exercício 8. Equação de van der Waals

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Usando a relação $p = -(\partial f/\partial v)_T$, temos

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}$$

Integrando em v,

$$f = -RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} + K(T)$$

onde $K(T)$ não depende de v mas apenas de T. A entropia molar é dada por

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = R\ln(v-b) - K'(T)$$

da qual obtemos o calor específico

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = -TK''(T) = c$$

Portanto

$$K''(T) = -\frac{c}{T} \qquad \rightarrow \qquad K'(T) = -c\ln T + c_1$$

$$K(T) = -c(T\ln T - T) + c_1 T + c_0$$

em que c_1 e c_0 são constantes. Dessa forma,

$$f = -RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} - cT\ln T + cT + c_1 T + c_0$$

$$s = R\ln(v-b) + c\ln T - c_1$$

A energia molar pode ser obtida por $u = f + Ts$. Utilizando os resultados acima para f e s, obtemos

$$u = cT - \frac{a}{v} + c_0$$

A constante c_0 pode ser escolhida como sendo nula.

Exercício 9. A relação fundamental de um fluido de van der Waals na representação da entropia é dada pela equação (4.30). Em termos da entropia molar ela se escreve como

$$s = r + c\ln(u + \frac{a}{v}) + R\ln(v-b)$$

em que r é uma constante dada por

$$r = s_0 - c\ln(u_0 + \frac{a}{v_0}) - R\ln(v_0 - b)$$

Da expressão para s temos

$$\ln(u + \frac{a}{v}) = \frac{1}{c}[s - r - R\ln(v - b)]$$

Tomando a exponencial em ambos os lados e explicitando u

$$u = -\frac{a}{v} + \exp\{\frac{1}{c}[s - r - R\ln(v - b)]\}$$

que é a relação fundamental na representação da energia.

Exercício 10. A partir da expressão para $u(s, v)$ do exercício anterior obtemos

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \frac{1}{c}\exp\{\frac{1}{c}[s - r - R\ln(v - b)]\}$$

de onde se conclui que

$$u = cT - \frac{a}{v}$$

Invertendo a expressão de T como função de s, podemos obter s em termos da temperatura

$$s = r + R\ln(v - b) + c\ln cT$$

Em seguida usamos a relação $f = u - Ts$ para obter

$$f = cT - \frac{a}{v} - rT - RT\ln(v - b) - cT\ln cT$$

que é a relação desejada.

Exercício 11.

Para mostrar que a entropia $S(U, V)$ é côncava em U e V, basta mostrar que $S_{11} \leq 0$ e que $S_{11}S_{22} - S_{12}^2 \geq 0$, em que $S_{11} = \partial^2 S/\partial U^2$, $S_{22} = \partial^2 S/\partial V^2$ e $S_{12} = \partial^2 S/\partial U\partial V$.

Para mostrar que a energia $U(S, V)$ é convexa em S e V, basta mostrar que $U_{11} \leq 0$ e que $U_{11}U_{22} - U_{12}^2 \geq 0$, em que $U_{11} = \partial^2 U/\partial S^2$, $U_{22} = \partial^2 U/\partial V^2$ e $U_{12} = \partial^2 U/\partial S\partial V$.

Exercício 12.

a)

$$f(x) = x^2 \qquad \to \qquad f''(x) = 2 > 0$$

$$p = f'(x) = 2x \qquad \to \qquad x = \frac{p}{2}$$

$$g(p) = f - px = x^2 - px = \frac{p^2}{4} - \frac{p^2}{2} = -\frac{p^2}{4}$$

$$g''(p) = -\frac{1}{2} < 0$$

b)

$$f(x) = -\ln x \qquad \to \qquad f''(x) = \frac{1}{x^2} > 0$$

$$p = f'(x) = -\frac{1}{x} \qquad \to \qquad x = -\frac{1}{p}$$

$$g(p) = f - px = -\ln x - px = \ln|p| + 1$$

$$g''(p) = -\frac{1}{p^2} < 0$$

Notar que os intervalos de validade das variáveis x e p são $x > 0$ e $p < 0$.

c)

$$f(x) = e^x \qquad \to \qquad f''(x) = e^x > 0$$

$$p = f'(x) = e^x \qquad \to \qquad x = \ln p$$

$$g(p) = f - px = e^x - px = p - p\ln p$$

$$g''(p) = -\frac{1}{p} < 0$$

Notar que o intervalo de validade da variável p é $p > 0$.

Exercício 13. As envoltórias convexas são, respectivamente,

$$f(x) = \begin{cases} \exp\{|x| - 1\} - |x|, & |x| \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \end{cases}$$

e

$$f(x) = \begin{cases} (|x| - 1)^2, & |x| \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \end{cases}$$

Exercício 14.

Primeira caso:

$$f(x) = \begin{cases} (|x| - 1)^2, & |x| \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \end{cases}$$

$$p = f'(x) = \begin{cases} 2(x-1), & x \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \\ 2(x+1), & x \leq -1 \end{cases}$$

$$g(p) = f - px = -\frac{p^2}{4} - |p|$$

$$g'(p) = \begin{cases} -(p/2) - 1, & p \geq 0, \\ -(p/2) + 1, & p < 0 \end{cases}$$

Segundo caso:

$$f(x) = \begin{cases} \exp\{|x| - 1\} - |x|, & |x| \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \end{cases}$$

$$p = f'(x) = \begin{cases} \exp\{x - 1\} - 1, & x \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \\ -\exp\{-x - 1\} + 1, & x \leq -1 \end{cases}$$

$$g(p) = f - px = -(1 + |p|)\ln(1 + |p|)$$

$$g'(p) = \begin{cases} -\ln(1+p) - 1, & p \geq 0, \\ \ln(1-p) + 1, & p < 0 \end{cases}$$

Exercício 15.

$$f(x) = x^4 - ax^2 + bx$$

$$p = f'(x) = 4x^3 - 2ax + b$$

Os pontos $x = x_1$ e $x = x_2$ correspondentes à tangente dupla são tais que

$$p^* = 4x_1^3 - 2ax_1 + b = 4x_2^3 - 2ax_2 + b$$

e

$$f(x_1) - p^*x_1 = f(x_2) - p^*x_2 \qquad \to \qquad -3x_1^4 - 3ax_1^2 = -3x_2^4 - 3ax_2^2$$

Logo

$$2x_1^3 - ax_1 = 2x_2^3 - ax_2 \qquad \text{e} \qquad x_1^4 + ax_1^2 = x_2^4 + ax_2^2$$

Uma solução dessas equações e a trivial $x_1 = x_2$. Entretanto, estamos interessados na solução não trivial, que é aquela tal que $x_1 = -x_2 \neq 0$. De fato, essa solução satisfaz a segunda equação e a primeira acarreta

$$2x_1^3 - ax_1 = 0 \qquad \to \qquad 2x_1^2 - a = 0$$

$$x_1 = \sqrt{a/2} \qquad \to \qquad x_2 = \sqrt{a/2}$$

Exercício 16.

$$f(x) = \begin{cases} (x+a)^2, & x < 0, \\ (x-b)(x-c), & x \geq 0 \end{cases}$$

$$p = f'(x) = \begin{cases} 2x + 2a, & x < 0, \\ 2x - b - c, & x \geq 0 \end{cases}$$

Os pontos $x = x_1$ e $x = x_2$ correspondentes à tangente dupla são tais que

$$p^* = 2x_2 + 2a = 2x_1 - b - c$$

e

$$f(x_2) - p^*x_2 = f(x_1) - p^*x_1 \qquad \to$$

$$(x_2 + a)^2 - (2x_2 + 2a)x_2 = (x_1 - b)(x_1 - c) - (2x_1 - b - c)x_1 \qquad \to$$

$$x_2^2 - a^2 = x_1^2 - bc$$

Portanto, devemos resolver o sistema de equações

$$2x_2 + 2a = 2x_1 - b - c \qquad \text{e} \qquad x_2^2 - a^2 = x_1^2 - bc$$

A solução é

$$x_1 = \frac{4a(b+c) - (b-c)^2}{4(b+c-2a)}$$

$$x_2 = \frac{4a(b+c) - (b-c)^2}{4(b+c-2a)} + \frac{b+c}{2} - a$$