



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 04116

2º semestre de 2010

Prof. Jürgen Stilck

Solução da 2ª Prova

Questão 1 a) Vemos que $[\hbar] \cdot [\omega] = [u]$, ou seja, $[\hbar] \cdot s^{-1} = J$, logo: $[\hbar] = Js$, que é a unidade de ação do SI.

b) Derivando a entropia molar:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{R}{u_0} \left[\ln \left(1 + \frac{u}{u_0} \right) - \ln \frac{u}{u_0} \right] =$$
$$\frac{R}{u_0} \ln \left(\frac{u_0}{u} + 1 \right).$$

c) Invertendo a equação de estado, obtemos:

$$\frac{u_0}{u} + 1 = \exp \left(\frac{u_0}{RT} \right),$$

o que leva a:

$$u = \frac{u_0}{\exp \left(\frac{u_0}{RT} \right) - 1}.$$

Vemos que, quando $T \ll \frac{u_0}{R}$ teremos $u \rightarrow 0$ e quando $T \gg \frac{u_0}{R}$ teremos $u \approx RT \rightarrow \infty$.

d) Como vimos no item anterior, quando $T \rightarrow 0$ a energia interna se anula, o que implica que a entropia também tende a zero (note, por L'Hospital, que $\lim_{u \rightarrow 0} u \ln u = 0$).

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,

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