



INSTITUTO DE FÍSICA  
Universidade Federal Fluminense

# Curso de Termodinâmica-GFI 04116

## 2º semestre de 2010

Prof. Jürgen Stilck

### Solução da 3ª Prova

Questão 1 a) Temos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}.$$

Usando  $du = Tds - pdv$ , vem

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

Usando a relação de Maxwell (representação da energia livre de Helmholtz)

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

e lembrando que:

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

podemos concluir que:

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

b) Para um gás ideal vale  $pv = RT$ . Daí podemos calcular

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{pv} = \frac{1}{T},$$

e

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p^2 v} = \frac{1}{p}.$$

Isso implica, utilizando a expressão do item a):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{p - p}{c_v} = 0.$$

c)  $[a] = [pv^2] = \frac{kgm^5}{s^2}$ .

d) Para o gás de v.d.W.:

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

logo:

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

Então:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{p - \frac{RT}{v-b}}{c_v} = -\frac{a}{c_v v^2}.$$

Podemos obter, por integração, a variação de temperatura

$$\Delta T = -\frac{a}{c_v} \int_v^{2v} \frac{dv'}{(v')^2} = -\frac{a}{2vc_v}.$$

Notamos que a temperatura diminui, o que pode ser entendido a partir do aumento da distância média entre as moléculas, o que leva ao aumento da energia potencial e conseqüente diminuição da energia cinética média.

## 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) A energia livre de Gibbs pode ser obtida a partir da entalpia por uma transformada de Legendre:

$$g(T, p) = \min_s [h - Ts].$$

Como a temperatura  $T$  é constante, as variações desse potenciais obedecem a:

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s$$

b) Vamos derivar a expressão acima em relação à temperatura:

$$\frac{d\Delta g}{dT} = \frac{d\Delta h}{dT} - \Delta s - T \frac{d\Delta s}{dT}.$$

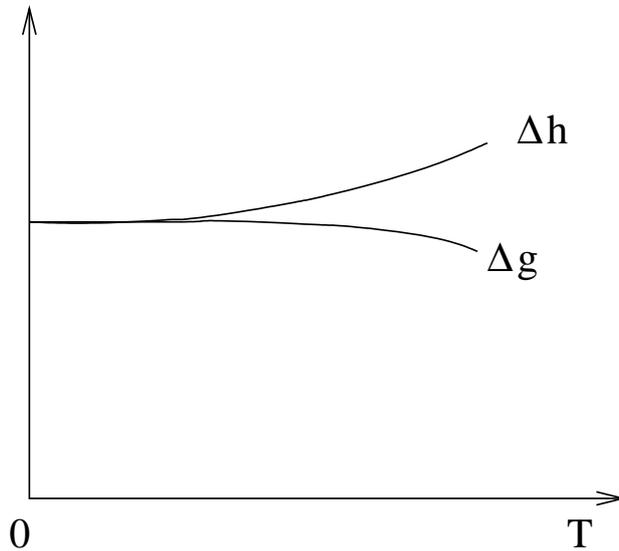
O princípio de Nernst-Planck garante que :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta s = 0,$$

o que implica, nesse limite:

$$\left( \frac{d\Delta g}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = \left( \frac{d\Delta h}{dT} \right)_{T \rightarrow 0}.$$

c) Levando em conta as conclusões dos itens anteriores, lembrando que num processo espontâneo deveremos ter em geral um aumento da entropia ( $\Delta s \geq 0$ ), o gráfico das variações de  $g$  e de  $h$  será aproximadamente o seguinte:



Note que, como consequência do princípio de Nernst-Planck, a temperaturas baixas a minimização de  $g$  é aproximadamente equivalente à minimização de  $h$ . Foi essa coincidência que levou Nernst a formular o seu princípio. O fato da derivada se anular na origem se deve também ao princípio de Nernst-Planck, que implica:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p$$

e  $\lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0$ .