Challenge 3

João Cordeiro 53688
José Lopes 52878
João Olívia 52875
Ernesto González 52857

2019-2020

1 Problema 1

Considere-se uma expansão adiabática reversível do gás ideal entre um estado inicial 1 e um estado final 2. Mostre que:

1. Calcule a capacidade calorífica a volume constante,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V , \tag{1}$$

e a capacidade calorífica a pressão constante,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p , \tag{2}$$

e verifique que $C_p > C_V$.

Demonstração. No gás ideal temos

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \tag{3}$$

Diferenciando em ordem a T vem

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B \tag{4}$$

□

Demonstração. Temos

$$H = U + pV = \frac{3}{2}Nk_BT + pV \tag{5}$$

onde fizemos uso de (3). Da lei dos gases

$$pV = Nk_BT \tag{6}$$

Logo (5) passa a

$$H = \frac{5}{2}Nk_BT \tag{7}$$

Diferenciando (7) em ordem a T vem

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2}Nk_B \tag{8}$$

□

Assim

$$\frac{5}{2}Nk_B = C_p > C_V = \frac{3}{2}Nk_B \tag{9}$$

2. O resultado que obteve é geral? Ou seja, é verdade que, independentemente do sistema físico que estivermos a estudar, $C_p > C_V$? Justifique a sua resposta. Temos

$$dU = dQ + dW \tag{10}$$

e

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT \tag{11}$$

Logo $U = U(T)$. Temos também

$$H = U + pV \tag{12}$$

Logo $H = H(T, p)$, e por (11) $H = H(U, p)$.
Daqui surge

$$C_V < C_p \tag{13}$$

2 Problema 2

Considere um gás idela formado por N partículas com energia interna $U = \frac{3}{2}Nk_BT$.

1. Considere que N é constante e use a equação fundamental da termodinâmica para mostrar que num processo entre um estado inicial 1 e um estado final 2
$$\Delta S = \frac{3}{2} N k_B \, ln(\frac{U_2}{U_1}) + N k_B \, ln(\frac{V_2}{V_1}) \tag{14}$$

Demonstração. Da equação fundamental da termodinâmica

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \tag{15}$$

A N constante, $dN = 0$ e a equação fundamental passa a

$$dU = TdS - pdV \iff dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \tag{16}$$

Da lei dos gases vem

$$pV = N k_B T \iff \frac{p}{T} = N k_B \frac{1}{V}. \tag{17}$$

Temos que $U = \frac{3}{2} N k_B T$, logo

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{U}. \tag{18}$$

Assim, de (12) temos

$$dS = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{U} dU + N k_B \frac{1}{V} dV \tag{19}$$

e integrando

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{3}{2} N k_B \int_{U_1}^{U_2} \frac{1}{U} dU + N k_B \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \iff \\ \iff \Delta S &= \frac{3}{2} N k_B \, ln(\frac{U_2}{U_1}) + N k_B \, ln(\frac{V_2}{V_1}) \end{aligned} \tag{20}$$

□

2. Considere que N é constate e partindo de $S = S(T, V, N)$ mostre que num processo entre um estado inicial 1 e um estado final 2

$$\Delta S = \frac{3}{2} N k_B \, ln(\frac{U_2}{U_1}) + N k_B \, ln(\frac{V_2}{V_1}) \tag{21}$$

Demonstração. Considerando $S = S(T, V, N)$ vem

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) dN \tag{22}$$

Da equação fundamental da termodinâmica

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dN \\ dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \end{aligned} \tag{23}$$

Sabemos que

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT \iff \frac{1}{T} = \frac{3}{2}Nk_B\frac{1}{U} \tag{24}$$

Analogamente

$$dU = \frac{3}{2}Nk_B\, dT \iff dT = \frac{1}{\frac{3}{2}Nk_B}dU \tag{25}$$

Como $dN = 0$, de (23) vem

$$dS = \left(\frac{3}{2}Nk_B\right)^2 \frac{1}{U}dT + Nk_B\frac{1}{U}dU \tag{26}$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \left(\frac{3}{2}Nk_B\right)^2 \frac{1}{U} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = Nk_B\frac{1}{V} \tag{27}$$

Então

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{3}{2}Nk_B\right)^2 \frac{1}{U}dT + Nk_B\frac{1}{V}dV \\ dS &= \frac{3}{2}Nk_B\frac{1}{U}dU + Nk_B\frac{1}{V}dV \\ \Delta S &= \frac{3}{2}Nk_B\int_1^2 \frac{1}{U}dU + Nk_B\int_1^2 \frac{1}{V}dV \\ \Delta S &= \frac{3}{2}Nk_B\, ln\left(\frac{U_2}{U_1}\right) + Nk_B\, ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned} \tag{28}$$

□

3. Partindo de $s = s(u, v)$ em que s, u e v são quantidades parciais molares, mostre que

$$\Delta s = \frac{3}{2}k_B\, ln\left(\frac{u_2}{u_1}\right) + k_b\, ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \tag{29}$$

Considerando $s = s(u, v)$ temos

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right) du + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right) dv \tag{30}$$

Vimos que

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V dU = T \tag{31}$$

Como estamos a trabalhar a N constante e

$$u = \frac{U}{N} \tag{32}$$

Então

$$ds = \frac{1}{T} du + \left(\frac{ds}{dv}\right) dv \tag{33}$$

Da lei dos gases

$$pV = Nk_BT \iff p = \frac{Nk_B}{V} T \tag{34}$$

e dividindo por N

$$pv = k_BT \iff p = \frac{k_B}{v} T \iff \frac{dp}{dT} = k_B \frac{1}{V} \tag{35}$$

Assim vem

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = k_B \frac{1}{v} \tag{36}$$

Finalmente substituíndo em (33),

$$\begin{aligned} \Delta s &= \frac{3}{2} k_B \int_1^2 \frac{1}{u} dU + k_B \int_1^2 \frac{1}{v} dv \iff \\ \iff \Delta s &= \frac{3}{2} k_B \, ln \left(\frac{u_2}{u_1}\right) + k_B \, ln \left(\frac{v_2}{v_1}\right) \end{aligned} \tag{37}$$