

1. a) Compare as formulações de Clausius e de Kelvin-Planck do 2º princípio.

b) Prove a sua equivalência

c) Prove que estes princípios são equivalentes a admitir que existe uma função de estado S , aditiva, que num sistema isolado nunca pode diminuir.

2. Considere um sistema isolado com energia E , formado por dois sub-sistemas com energias E_A e E_B , número de partículas N_A e N_B e ocupando volumes V_A e V_B , respectivamente. Considere a função de estado $S(E, N, V) = S_A(E_A, N_A, V_A) + S_B(E_B, N_B, V_B)$. Mostre que $\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A}\right)_{V_A, N_A} \equiv \frac{1}{T_A}$ pode ser tomado como definição da temperatura termodinâmica do sub-sistema A.

3. Um sólido com uma capacidade calorífica constante C é aquecido de forma que a sua temperatura passe de T_1 a $T_2 > T_1$. Qual a variação da sua entropia?

4. Um sólido com capacidade calorífica C_A , inicialmente a uma temperatura T_A é posto em contacto térmico com um sólido de capacidade calorífica C_B , que está inicialmente a uma temperatura $T_B \neq T_A$. Qual a variação de entropia entre este estado e o estado de equilíbrio térmico?

5. 1 Kg de H_2O a $T=0^\circ C$ é posto em contacto com um banho térmico a $T_B=50^\circ C$. Qual a variação da entropia da água, do banho térmico, e do sistema combinado do dois?

6. 100 g de gelo a $0^\circ C$ são deixados à temperatura ambiente. Qual a variação da sua entropia neste processo?

[Nota: 1 Kg de gelo require 334 kJ para fundir].

7. Um gás ideal (N partículas) está confinado numa partícula de volume V_1 de um recipiente isolado e rígido com um volume total V . O gás, inicialmente confinado a uma temperatura T , expande-se livremente até ocupar todo o volume V do recipiente. Qual a variação da entropia?

8. Considere um sistema isolado formado por dois subsistemas separados por uma parede isoladora

a) Admita que a parede é impermeável mas móvel por forma a permitir que os subsistemas ajustem o seu volume. Convença-nos que $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T}$ corresponde a uma boa definição de pressão termodinâmica.

b) Se a parede for fixa mas permeável (permitindo aos subsistemas ajustar o n.º de partículas) convença-nos de que argumentando analogamente levamos a considerar $-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \frac{\mu}{T}$ ($\mu \equiv$ potencial químico)

9. Considere um gás ideal com um número fixo de partículas considere a sua entropia $S(E, V)$. Qual o variação desta função quando o sistema se expande de $V_1 \rightarrow V_2$ e a sua energia interna varia de $E_1 \rightarrow E_2$?

10. Considere um sistema formado por três partículas distinguíveis. Admita que o espectro de energia de cada partícula é $\epsilon_i = 0, 1, 2, \dots, n$, e que o sistema está isolado do exterior.

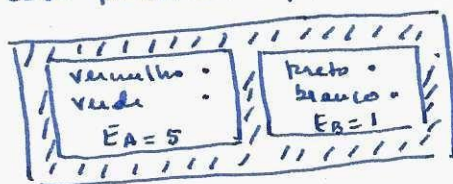
(a) Considere o estado microscópico com energia $E = 3$ ($E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$). Enumere o estado microscópico acessíveis ao sistema.

(b) Qual a probabilidade de a partícula 1 ter energia $\epsilon_1 = 1$?

(c) Qual a probabilidade da partícula 2 ter $\epsilon_2 = 1$ dado que $\epsilon_1 = 1$

(d) Qual o valor médio do energia por partícula?

11. Considere dois sistemas constituídos (cada um) por duas partículas distinguíveis [digamos (Vermelho e Verde) e (Branco e Preto); ver figura] isolados entre si e do exterior por paredes rígidas, isoladoras e impermeáveis. As energias de cada sub-sistema estão indicadas na figura. ($\epsilon_i = 0, 1, 2, \dots, m$; são os possíveis valores de energia de cada partícula).



- a) Enumere os micro-estados acessíveis a cada sub-sistema, e indique a energia e o n.º de micro-estados do sistema total
- b) Admita que a parede interna é substituída por uma parede condutora (ainda rígida e impermeável), por forma a permitir a interacção térmica dos dois sub-sistemas.
- b.1) Enumere o n.º de microestados acessíveis a cada sub-sistema e ao sistema global quando se atinge o equilíbrio térmico.

[Nota: $\Omega(E, N) = \frac{(E+N-1)!}{E! (N-1)!} \equiv \text{n.º de microestados para um sistema de energia } E \text{ e } N \text{ partículas}$]

- b.2) Construa uma tabela que relaciona os parâmetros microscópicos de cada sub-sistema e os correspondentes microestados acessíveis. Qual o valor mais provável para a energia do sub-sistema A e qual o seu valor médio $\langle E_A \rangle$?

b3) Verifique que o n.º de micro-estados acessível ao sistema total (Ω_{TOT}) é:

$$\Omega_{TOT} = \sum_{E_A} \Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A)$$

b4) Qual o desvio padrão de E_A ?

c) Compare a função $S = \ln \Omega$ antes e depois de o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico.

d) Estime a probabilidade A transferir energia para B e vice-versa.

12. Considere 2 sub-sistemas formados por partículas distinguíveis $N_A=3$, $N_B=4$, com uma energia total $E = E_A + E_B = 10$. Os espectros de energia das partículas são do tipo $E_i = 1, 2, 3, \dots, n$

a) Enumere os possíveis microestados (e respectivas energias) acessíveis a cada sub-sistema

b) Identificando $\ln \Omega_{A(B)}$ como a entropia do sistema A(B) estime o temperatura termodinâmica $\frac{1}{T(E)} = \frac{[S(E+\Delta E) - S(E-\Delta E)]}{2\Delta E}$ que pode associar a cada estado microscópico de cada sub-sistema.

c) Verifique que para o estado mais provável $T(E_A) \approx T(E_B)$

d) Para um estado fora do equilíbrio verifique as probabilidades de o sub-sistema com T mais elevado receber energia do outro sub-sistema.

13. Considere um sistema de partículas (semelhante aos dos exercícios anteriores). Considere agora uma partícula como um sub-sistema em contacto térmico com o resto. Tome $N=6$, $E=12$ [$N_A=1$, $N_B=5$; $E_A+E_B=12$]

a) Construa uma tabela de microestados acessíveis ao sistema global

$$\text{(Nota: } \Omega_B = \frac{(E_B + N - 1)!}{E_B! (N-1)!}$$

b) Obtenha a probabilidade de a partícula A ter uma energia E_A ($P_A(E_A)$) e verifique, fazendo um gráfico, que essa probabilidade decai de forma aproximada como uma exponencial

$$P_A(E_A) \propto e^{-\beta E_A}$$