

TP 2

1. 3 formulações do 2º princípio e sua equivalência:

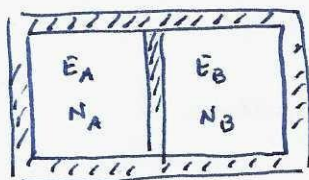
1.1. Clausius (1850): A energia (calor) não flui espontaneamente de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

1.2. Kelvin-Paulk (1851): É impossível construir um dispositivo que, operando em ciclo, extraia energia de um reservatório e produza um trabalho mecânico equivalente.

1.3. Entropia (Clausius) (1862): Existe uma função de estado (aditiva) (entropia) que, para um sistema isolado, nunca pode diminuir.

Prove a equivalência de 1.1 e 1.3:

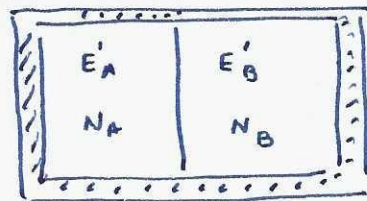
Problema - 1: Considere um sistema isolado com um. partícula



$$E = E_A + E_B$$

$$N = N_A + N_B$$

$$V = V_A + V_B$$



(pared condutora e
equilíbrio térmico)

Admita S (1.3) e mostre (1.1)

$$E = E_A + E_B = \text{const.} \quad (\text{sistema isolado})$$

$$S(E_A, N_A, V_A; E_B, N_B, V_B) = S(E_A, N_A, V_A) + S(E_B, N_B, V_B)$$

(função aditiva)

Como N_A, V_A, N_B e V_B são constantes tem-se que

$$S = S(E_A, E_B). \quad \text{Então:}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right) dE_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) dE_B$$

$$\text{Mas } dE_B = -dE_A \quad (1^\circ \text{ princípio}) \Rightarrow$$

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) dE_A$$

A condição de equilíbrio: $dS = 0$, $\forall dE_A \Rightarrow$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, N_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, N_B} \quad (*)$$

Como o equilíbrio térmico supõe $T_A = T_B$ tem-se

que $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \equiv f(T)$; podemos definir **temperatura**

termodinâmica como $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$. Com esta definição

a condição de equilíbrio (*) é:

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \Rightarrow T_A = T_B$$

Então, no processo conducente ao equilíbrio:

$$dS = \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] dE_A > 0$$

(1.3)

Se $T_A > T_B \Rightarrow \Delta E_A < 0$ para que $dS_{\text{univ}} > 0$

(a energia flui de $A \rightarrow B$), como exigido por (1.4)

$$[1.1 \Rightarrow 1.3]$$

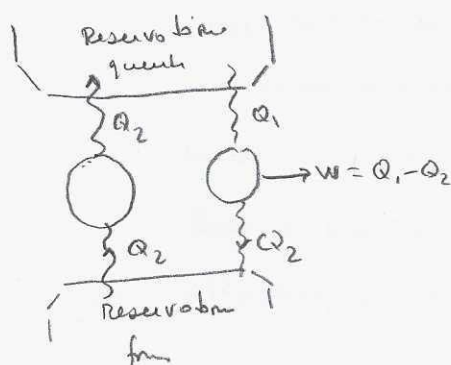
$$T_A > T_B \text{ e } \Delta E_A > 0 \Rightarrow \Delta S \leq 0$$

$$[-1.1 \Rightarrow -1.3]$$

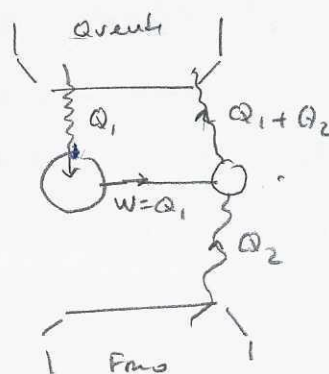
Problema - 2 : Prove o equivalente de 1.1 e 1.2

Soluções:

$$\begin{bmatrix} -1.1 \Rightarrow -1.3 \\ -1.3 \Rightarrow -1.1 \end{bmatrix} \leftarrow \text{simétrico}$$



$$-1.1 \Rightarrow -1.2$$



$$-1.2 \Rightarrow -1.1$$

□

Problema - 3

De acordo com a definição de "Temperatura Termodinâmica" (ver acima) que para um processo térmico: $dE = dQ$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE = \frac{1}{T} dQ$$

Problema - 3. Um sólido com uma constante capacidade calorífica C é aquecido por uma fonte a sua temperatura passa de T_1 a $T_2 > T_1$. Qual a variação de entropia?

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C(T) \frac{dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Problema - 4. Variação de entropia quando 2 sub-sistemas são postos em contacto térmico e evoluem até ao equilíbrio?

Um sólido de capacidade calorífica C_A , inicialmente a uma temperatura T_A , é posto em contacto com um sólido de c.c. C_B inicialmente a T_B . Qual a variação de energia quando os dois corpos atingem o equilíbrio térmico?

$$\text{Princ. } \rightarrow C_A (T_A - T_{eq.}) = C_B (T_{eq.} - T_B) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_A T_A + C_B T_B = (C_A + C_B) T_{eq.}$$

$$T_{eq.} = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_A \ln \left(\frac{T_{eq.}}{T_A} \right) + C_B \ln \left(\frac{T_{eq.}}{T_B} \right)$$

(depende o sinal de ΔS de $T_A > T_B$ ou $T_B > T_A$?)

Convenção-se que $\Delta S \geq 0$!

skip

Problema -5 : 1 kg de H_2O a $T_A = 0^\circ C$ é posto em contacto com um Reservatório a $T_B = 50^\circ C$. Qual é a variação de entropia da água, do Reservatório e do sistema combinado de ambos?

$$c_{H_2O} = 4184 \frac{J}{K}$$

↓

1 gram de H_2O

$$\Delta S_A = C \ln \frac{T_B}{T_A} = 4184 \frac{J}{K} \cdot \ln \frac{273+50}{273} = 704 \frac{J}{K}$$

$$\Delta Q = C (T_B - T_A) = 4184 \frac{J}{K} \times 50 = 209,200 J$$

$$\Delta S_B = - \frac{Q}{T_B} = \frac{209,200 J}{323 K} = -648 \frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_A + \Delta S_B = 704 - 648 = 56 \frac{J}{K}$$

skip

Problema -6 100g de gelo a $0^\circ C$ é deixado à temperatura ambiente. Qual a variação de entropia deste pedaço de gelo neste processo?

Nota: 1 kg de gelo requer 334 kJ para fundir

$$\Delta S = (\Delta S)_{fusão} + (\Delta S)_{aquec.$$

$$= \frac{0,1 \times 334}{273,15} + 0,1 \times 4184 \ln \frac{295}{273}$$

$$= (122 + 32) \frac{J}{K} = 154 \frac{J}{K}$$

Problema - 7 Um gás ideal (N partículas) está confinado numo pequeno de volume V_1 de um recipiente isolado com um volume total V . O gás, inicialmente comprimido, está a uma temperatura T , pode depois expandir-se livremente e ocupar todo o volume V . Qual a variação de entropia?

O gás não realiza trabalho e não recebe energia sob a forma de calor. O processo não é quase-estático. MAS, S é uma função de estado. Logo, para efeitos de cálculo, podemos considerar qualquer processo quase-estático entre os 2 estados (inicial e final). Podemos escolher um processo em que o gás se expanda realizando trabalho isotermicamente (para que a sua temp. interna permaneça constante). Então:

$$TdS = dE + PdV \Rightarrow TdS - PdV = 0$$

$$dS = \frac{P}{T} dV = \frac{NkT}{VT} dV$$

$$\Delta S = Nk \ln\left(\frac{V}{V_1}\right)$$

~~Problema-8 : Temperatura termodinâmica e temperatura de um gás perfeito. : Prove a sua equivalência:~~

~~$$\theta = \frac{PV}{Nk} : \theta \propto P \text{ a volume fixo (gás real diluído)}$$~~

~~$$\text{gás perfeito: } \frac{dQ}{\theta} = \frac{dE + dW}{\theta} = \frac{dE + PdV}{\theta} = \frac{dE}{\theta} + Nk \frac{dV}{V}$$~~

Problema - 8: Entropia, pressões termodinâmicas e potencial químico)

Considerar Sistema isolado com uma parede isolante móvel por força a que o volumes das duas partições se possam ajustar. Admito que E_A e E_B ~~N_A, N_B~~ ~~(E_A, E_B)~~ compoem as energias internas em equilíbrio e N_A e N_B ser fixo.

em equilíbrio:
$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} dV_A + \frac{\partial S_B}{\partial V_B} dV_B = 0$$

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right) \right] dV_A = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{P}{T}}$$

De forma análoga, para trocas de partículas o E, V const.

$$+ \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = - \frac{\mu}{T}$$

Problema - 9: Entropia de um gás ideal clássico:

$$E = \frac{3}{2} NKT$$

$$PV = NKT$$

$$S \equiv S(E, V, N) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} dN$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\boxed{T dS = dE + p dV - \mu dN}$$

Para um gás ideal q N fixo

$$T dS = dE + p dV$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV$$

(usando as
2 eq. de estado) \rightarrow

$$dS = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E} dE + \frac{Nk}{V} dV$$

integrando:

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln\left(\frac{E_2}{E_1}\right) + Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Como $E \propto T$

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Problema - 10

III (Boltzmann)

10. Considere um sistema formado por 3 partículas (fixadas em nós de uma rede), cuja energia $\epsilon_i = 0, 1, 2, 3, \dots, m$ ($i \equiv i$ -ésimo nó da rede). O sistema está isolado do exterior.

(a) Considere o estado microscópico para o qual $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 3$ ($N=3$ obviamente). Enumere os possíveis micro-estados compatíveis com estas restrições microscópicas

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

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

d) Valor médio de $\langle \epsilon_i \rangle$?

(a)

Micro-estado	partículas		
	1	2	3
1	1	1	1
2	2	0	1
3	2	1	0
4	1	0	2
5	1	2	0
6	0	1	2
7	0	2	1
8	3	0	0
9	0	3	0
10	0	0	3

há 10 - microestados
todos compatíveis com
o estado microscópico
especificado

b) $\frac{3}{10}$ eam corresponde a $\epsilon_i = 1$

c) $\frac{1}{3}$ eam (ver tabela)

d) $\langle \epsilon_i \rangle = \frac{10}{10} = 1$ $\epsilon_i \equiv$ a energia média das 3 partículas é 1 (A energia total do sistema $E = 3$ distribui-se igualmente pelas 3 partículas).

11. Como o sistema evolui para o equilíbrio? (Parte-1)

a) Considere dois sistemas constituídos ^{cada um} por 2 partículas distinguíveis [(vermelha e verde) e (preta e branca) outras] isolados entre si e do exterior por paredes isoladoras, rígidas e impermeáveis. As energias de cada sub-sistema estão indicadas no figure.

vermelha •	preta •
verde •	branca •
$E_A = 5$	$E_B = 1$

Enumere os micro-estados acessíveis a cada sub-sistema, admitindo que cada partícula pode ter uma energia $\epsilon_i = 0, 1, 2, \dots, m$

E_A - micro-estados acessíveis

vermelha	verde
5	0
0	5
4	1
1	4
3	2
2	3

E_B - micro-estados acessíveis

	preta	branca
1	1	0
2	0	1

$$E = E_A + E_B = 6 \quad ; \quad N = 4$$

este sistema composto, com a restrição imposta tem uma energia total $E=6$, $N=6$ e 12 micro-estados acessíveis

b) Admita que a parede interior é substituída por uma parede condutora (ainda rígida e impermeável). Qual o n.º de microestados acessíveis agora ao sistema.

(Note que a energia de cada sub-sistema deixado de estar bem definido)

(Pode calcular o n.º de microestados de um sistema isolado com N partículas e energia total E como :

$$\Omega = \frac{(E+N-1)!}{E! (N-1)!}$$

(Poderemos por exemplo verificar que no caso de 3 partículas (problema 10) obtemos o caso $E=3$ o bom resultado :

$$\Omega = \frac{(3+2)!}{3! 2!} = \frac{5!}{12} = \frac{5 \times \cancel{4} \times \cancel{3} \times 2}{\cancel{1 \times 2}} = 10$$

o.k)

Para o sistema isolado com parede interior condutora temos $N=4$ e $E=6$

$$\Omega = \frac{(6+3)!}{6! 3!} = \frac{9 \times 8 \times 7}{3 \times 2} = 3 \times 4 \times 7 = 84$$

b2) Com paciência e perseverança pode construir um tabela que relaciona os parâmetros macroscópicos de cada sub-sistema e o correspondente número de micro-estados. Qual o valor mais provável para a energia do sub-sistema e qual o seu valor médio?

E_A	Microestados	$\Omega_A(E_A)$	E_B	Microestados	$\Omega_B(E_B)$	$\Omega_A \cdot \Omega_B$	P_A
6	6,0 5,1 4,2 3,3	0,6 1,5 2,4 (7)	0	0,0	(1)	7x1	
5	5,0 4,1 2,3	0,5 1,4 3,2 (6)	1	0,1 1,0	(2)	6x2	
4	4,0 3,1 2,2	0,4 1,3 (5)	2	2,0 1,1	0,2 (3)	5x3	
3	3,0 2,1	0,3 1,2 (4)	3	3,0 2,1	0,3 1,2 (4)	4x4	
2		(...)					
1							
0							

$$\left[\sum P_A(E_A) E_A = \langle E_A \rangle = 3 \right]$$

b2), b3) Verifique que

$$\Omega_{tot} = \sum_{E_A} \Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E_T - E_A)$$

b4) Qual o desvio padrão de E_A ?

b5) Compare $S = \ln \Omega$ antes e depois da remoção de

66) Qual a probabilidade de A transferir energia para B e vice-versa?

Inicialmente $E_A = 5$ e $E_B = 1$

Olhando para o tabelo anterior, verificamos haver 7 microestados que aumente o energia de E_A . Essa probabilidade é:

$7/84$. A probabilidade de E_B aumentar é $\frac{65}{84}$.

A probabilidade de E_A e E_B ficarem no mesmo é $\frac{12}{84}$.

A noção de Clausius ("o calor flui de um corpo quente para um corpo frio") adquire um significado estatístico.

12- Dependência da entropia na energia interna:
(Temperatura termodinâmica)

Considere dois ^{sub-}sistemas formados por partículas distinguíveis com espectro de energia $\epsilon_i = 0, 1, 2, \dots, m$, isolados do exterior mas em contacto térmico entre si; Admita $N_A = 3$ e $N_B = 4$ para uma energia total $E = 10$

A) A tabela seguinte enumera os possíveis microestados e as respectivas energias dos dois sub-sistemas:

$$N_A = 3 ; N_B = 4 , E = E_1 + E_2 = 10$$

E_A	$\Omega(E_A)$	E_B	$\Omega(E_B)$	$\Omega_A \cdot \Omega_B$	(*)
10	66	0	1	66	
9	55	1	4	220	
8	45	2	10	450	
7	36	3	20	720	
6	28	4	35	980	
5	21	5	56	1176	
4	15	6	84	1260	
3	10	7	120	1200	
2	6	8	165	990	
1	3	9	220	660	
0	1	10	286	286	

- (a) ~~Qual a energia mais provável de cada sub-sistema?~~ Qual a energia mais provável de cada sub-sistema? Pode associar este estado com o equilíbrio térmico?
- (b) Obtenha as funções $\ln \Omega_A(E_A)$ e $\ln \Omega_B(E_B)$; designe estas funções por $S_A(E_A)$ e $S_B(E_B)$ respectivamente.
- (c) Considere tentativamente S_A como a entropia de cada sub-sistema. Defina então

(*) Pode obter $\Omega(E_i)$ usando a fórmula
$$\Omega(E_i) = \frac{(E_i + N - 1)!}{E_i! (N - 1)!}$$

ex.:

$$E_A = 10 \quad N_A = 3$$

$$\Omega(10) = \frac{(10 + 3 - 1)!}{10! (3 - 1)!} = \frac{12!}{10! \cdot 2!} = \frac{12 \cdot 11}{2} = 66 \quad (\text{etc.})$$

118

12 c) (cont.)

Repito então a função $\frac{1}{T_A} = \frac{[S_A(E_A + \Delta E_A) - S_A(E_A - \Delta E_A)]}{2 \Delta E}$ etc.

Verifique que para o estado mais provável $T_A \sim T_B$

d) Considere o conjunto de microestados com $E_A = 2$ e $E_B = 8$

Qual o valor de T_A e T_B correspondentes?

e) Mostre que, para este estado de não equilíbrio, a proibição de S decrescer é equivalente a dizer que a energia flui de B para A.

13. Distribuições de Boltzmann

Considere um sistema de partículas semelhante aos dos problemas anteriores (partículas distinguíveis com espectro $\epsilon_i = 0, 1, 2, \dots, m$)

Admita $N=6$ e $E=12$. Considere uma partícula como o sub-sistema A e as restantes como sub-sistema B, ambas em contacto térmico entre si.

a) Construa uma tabela dos microestados acessíveis ao sistema global. (Nota $\Omega_B = \frac{(E_B + N - 1)!}{E_B! (N - 1)!}$)

2)

b) Obtenha a probabilidade de partícula A ter uma energia ϵ_A ($P_A(\epsilon_A)$) e verificar (fazendo um gráfico) que esta probabilidade decai de forma aproximada com uma exponencial:

$$P_m(\epsilon_m) \propto e^{-\beta \epsilon_m}$$

14.