

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO PELOTAS

Instituto de Física e Matemática — Programa de Pós-Graduação em Física

## Roteiro para prova 1 - 2016

**1.** Aplicar os postulados axiomáticos da termodinâmica na identificação de equações fundamentais.

**2.** Enunciar e identificar os critérios de estabilidade termodinâmica na formulação de entropia.

**3.** Derivar alguns potenciais termodinâmicos na formulação de energia. Enunciar e identificar os critérios de estabilidade termodinâmicos na formulação dos potenciais termodinâmicos. Utilizar as relações de Maxwell.

**4.** Definir transição de fase, relacionando-a com os critérios de estabilidade. Diferenciar transição de fase descontínua (primeira ordem) e contínua (segunda ordem).

**5.** Enunciar e interpretar fisicamente a equação de Clausius-Clapeyron no contexto das transições de fase.

**6.** Interpretar fisicamente os diagramas  $p \times V$ ,  $p \times T$ ,  $g \times p$ ,  $f \times v$  e  $g \times v$ .

**7.** Definir o ensemble microcanônico e sua aplicabilidade em sistemas físicos. Relacionar o número de microestados com o conceito de probabilidade. Interpretar fisicamente o conceito de igual probabilidade a priori.

**8.** Definir o ensemble canônico e sua aplicabilidade em sistemas físicos. Interpretar fisicamente a função de partição. Relacionar valores médios e propriedades termodinâmicas com a função de partição.

**9.** Definir o ensemble grande canônico e sua aplicabilidade em sistemas físicos. Interpretar fisicamente a grande função de partição. Relacionar valores médios e propriedades termodinâmicas com a grande função de partição.

**10.** Mostre que

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T},$$

e

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{Nc_p}.$$

A partir destas relações, mostre que

$$c_p \geq c_v \geq 0,$$

e

$$\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0.$$

Discuta, então, a estabilidade de sistemas termodinâmicos expressa a partir destas desigualdades. Sugestão: veja o capítulo 8 do Callen.

**11.** Faça a transformada de Legendre na energia  $U(S, V, N)$ , com relação às variáveis  $S$ ,  $V$  e  $N$ , a fim de obter o potencial termodinâmico  $U[T, p, \mu]$ . Mostre que este potencial é identicamente nulo. Deste resultado, derive a relação de Gibbs-Duhem.

**12.** No modelo do sólido de Einstein, poderíamos introduzir uma coordenada de volume supondo, de maneira fenomenológica, que a frequência fundamental  $\omega$  seja uma função de  $v = V/N$  da forma

$$\omega = \omega(v) = \omega_0 - A \ln \left( \frac{v}{v_0} \right),$$

onde  $\omega_0$ ,  $A$  e  $v_0$  são constantes positivas. Obtenha expressões para o coeficiente de dilatação e a compressibilidade isotérmica desse modelo.

**13.** Mostre que em geral

$$C_p - C_V = -\kappa_B \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right\} \right]_V^2}{\left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial V^2} \right)_T} > 0.$$

A partir desta quantidade, obtenha o valor de  $C_p - C_V$  para um gás ideal de partículas clássicas.

**14.** Mostre que, para um gás ideal de partículas clássicas,

$$\frac{S}{N\kappa_B} = \ln \left( \frac{Q_1}{N} \right) + T \left( \frac{\partial \ln Q_1}{\partial T} \right)_p,$$

onde  $Q_1$  é a função de partição de uma única partícula.

**15.** Mostre que a função de partição  $Q_N(V, T)$  de um gás ultra-relativístico, composto de  $N$  moléculas monoatômicas com relação energia-momento  $\varepsilon = pc$ , onde  $c$  é a velocidade da luz, é dada por

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left\{ 8\pi V \left( \frac{\kappa_B T}{hc} \right)^3 \right\}^N.$$

Estude a termodinâmica deste sistema, verificando as seguintes relações:

$$pV = \frac{1}{3}U, \quad \frac{U}{N} = 3\kappa_B T, \quad \gamma = \frac{4}{3}.$$

**16.** Estude as seções 3.9 e 3.10 do Pathria, que analisam a estatística do paramagnetismo e a termodinâmica de sistemas magnéticos.

**17.** Mostre que, para qualquer material magnetizável, as capacidades térmicas para campo  $H$  e magnetização  $M$  constantes, respectivamente  $C_H$  e  $C_M$ , estão conectadas pela relação

$$C_H - C_M = -T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H.$$

Mostre, então, que para um material paramagnético que obedece a lei de Curie,

$$C_H - C_M = C \frac{H^2}{T^2},$$

onde  $C$  no lado direito desta equação é a constante de Curie do material paramagnético em questão.

**18.** Mostre que para um sistema no ensemble grande canônico,

$$\left\{ \overline{NE} - \bar{N} \bar{E} \right\} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \overline{(\Delta N)^2}.$$

**19.** Supondo que o calor latente de vaporização da água  $L_v = 2260 \text{ kJ/kg}$  é independente da temperatura e o volume específico da fase líquida,  $v_{liquid}$ , é desprezível frente ao volume específico da fase de vapor,  $v_{vapor} = \kappa_B T/p(T)$ , integre a equação de Clausius-Clapeyron para obter a pressão de coexistência em função da temperatura. Compare seu resultado com o valor experimental para a pressão de vapor da água, do ponto triplo até  $200^\circ \text{ C}$ . O valor de equilíbrio da pressão de vapor à  $373 \text{ K}$  vale  $101 \text{ kPa}$  (ou  $1 \text{ atm}$ ).

**20.** Obtenha o análogo da equação de Clausius-Clapeyron para a inclinação do potencial químico de coexistência como função da temperatura,  $d\mu_\sigma/dT$ , onde  $\mu_\sigma$  indica o potencial químico na coexistência de fases. Sugestão: Use o fato de que as pressões  $p(\mu, T)$  em duas fases termodinâmicas distintas tornam-se iguais sobre a curva de coexistência.

**21.** A uma determinada temperatura  $T$ , uma superfície com  $N_0$  centros de adsorção tem  $N \leq N_0$  moléculas adsorvidas. Supondo que não haja interação entre as moléculas adsorvidas, mostre que o

potencial químico das moléculas adsorvidas é dado por

$$\mu = \kappa_B T \ln \frac{N}{(N_0 - N)a(T)},$$

onde  $a(T)$  é a função de partição de uma única molécula adsorvida. Resolva o problema construindo a grande função de partição, como também a função de partição canônica do sistema.

**22.** Considere um sistema de partículas no ensemble grande canônico, com  $\mu$  o potencial químico e  $z = e^{\beta\mu}$  a fugacidade. Se  $\langle N \rangle$  é o número médio de partículas e  $\langle E \rangle$  a energia total média, mostre que

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{\kappa_B T^2} [\langle EN \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle],$$

e

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_{z,V} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

**23.** Considere um sistema em contato com um reservatório térmico e mecânico (ou de pressão), ou seja, um sistema para o qual a temperatura  $T$ , o número de partículas  $N$  e a pressão  $p$  são mantidas fixas, enquanto o volume  $V$  do sistema pode variar. Isto é conseguido quando o sistema está separado do reservatório por uma parede diatérmica, impermeável e móvel. Este é o chamado ensemble das pressões.

(a) Defina a função de partição  $Z(T, p, N)$  do sistema.

(b) Tendo definido  $Z(T, p, N)$  de forma apropriada, o potencial de Gibbs será dado por

$$G(T, p, N) = -\kappa_B T \ln Z(T, p, N).$$

Para demonstrar isto, mostre que usando  $G$  acima, o volume médio do sistema é dado por

$$\langle V \rangle = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}.$$

(c) Obtenha a relação entre a constante de compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  e as flutuações no volume  $V$  do sistema. Usando esta relação, mostre que a flutuação relativa em  $V$  desaparece no limite termodinâmico.

(d) Considere um gás ideal de partículas não-relativísticas e não-interagentes de massa  $m$ . Calcule a função de partição  $Z(T, p, N)$  obtida em (a) para este gás. Use  $Z$  para calcular  $G(T, p, N)$  e, usando este  $G$ , obtenha o calor específico a pressão constante  $c_p$ .

**24.** Se um gás monoatômico ideal é expandido **adiabaticamente** até o dobro do volume inicial, qual será a razão entre a pressão final e a pressão inicial do gás? Se durante o processo calor for adicionado ao sistema, a pressão final será maior ou

menor do que no caso anterior? Justifique sua resposta calculando a razão entre as pressões  $p_f/p_i$ .

**25.** Considere um sistema de  $N$  osciladores **não harmônicos** quânticos, localizados e independentes, em uma dimensão, em contato com um reservatório de temperatura  $T$ . Os níveis de energia podem ser aproximados por

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - x \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

O parâmetro  $x \ll 1$  representa o grau de não harmonicidade dos osciladores. Mostre que, em primeira ordem em  $x$  e em quarta ordem em  $u \equiv \hbar\omega/k_B T$ , a capacidade térmica do sistema é dada por

$$C = Nk_B \left[ \left(1 - \frac{1}{12}u^2 + \frac{1}{240}u^4\right) + 4x \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{80}u^3\right) \right].$$

Note que o termo de correção (em  $x$ ) aumenta com a temperatura. Como você interpretaria fisicamente isto?