Instituto Federal do Ceará – IFCE
Campus Itapipoca
Disciplina: Termodinâmica
Lista de Exercícios 04

Prof. Dr. F. A. Leandro Filho
Aluno(a): _____

Microestados, multiplicidade e entropia estatística

Dados usuais: $R = 8{,}31\,\mathrm{J/(mol\,K)}$; $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$; $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$; $R = N_A k_B$.

1. Diferencie macroestado e microestado usando como exemplo um conjunto de partículas distribuídas entre duas regiões de uma caixa. Quais informações pertencem a cada descrição?

2. Oito partículas distinguíveis podem estar à esquerda ou à direita de uma divisória. (a) Quantos microestados existem no total? (b) Calcule a multiplicidade dos macroestados com $(N_L, N_R) = (8, 0)$, $(6, 2)$ e $(4, 4)$. (c) Qual deles é mais provável se todos os microestados forem igualmente prováveis?

3. Para N partículas distinguíveis distribuídas entre duas regiões, com $N_L + N_R = N$, mostre que a multiplicidade do macroestado é

$$\Omega = \frac{N!}{N_L!\,N_R!}.$$

   Use a expressão para explicar por que, para N grande, a distribuição mais provável tem aproximadamente metade das partículas em cada região.

4. Dois macroestados têm multiplicidades $\Omega_A = 20$ e $\Omega_B = 500$. Calcule $S_B - S_A$ pela relação de Boltzmann. Quantas vezes o macroestado B é mais provável que A, supondo igual energia e igual peso para cada microestado?

5. A partir de $S = k_B \ln \Omega$, explique por que a entropia aumenta quando o número de microestados acessíveis aumenta. Qual é a entropia relativa entre um macroestado com um único microestado e outro com $\Omega = e^{10}$ microestados?

6. Um sistema isolado pode evoluir espontaneamente de um macroestado menos multiplicado para um mais multiplicado, embora as leis microscópicas permitam as trajetórias nos dois sentidos. Explique como a diferença entre probabilidades macroscópicas e reversibilidade microscópica resolve essa aparente contradição.

Potenciais termodinâmicos

Para um sistema compressível simples, com composição fixa, use a relação fundamental $dU = T\,dS - p\,dV$. Quando necessário, considere também a forma com quantidade de matéria variável: $dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$.

7. Identifique as variáveis naturais de $U(S, V, N)$ e interprete fisicamente a relação $dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$. Indique as derivadas parciais que fornecem T, p e μ.

8. Para N fixo, defina a energia livre de Helmholtz $F = U - TS$. Diferencie essa definição e obtenha
$$dF = -S\,dT - p\,dV.$$
Quais são as variáveis naturais de F? Como podem ser obtidos S e p a partir dela?

9. Defina a entalpia $H = U + pV$ e a energia livre de Gibbs $G = U - TS + pV$. A partir da relação fundamental, obtenha os diferenciais de H e G para N fixo e identifique suas variáveis naturais.

10. Complete a tabela para quantidade de matéria fixa, indicando as variáveis naturais e as relações diferenciais:

Potencial	Definição	Diferencial
U	U	
H	$U + pV$	
F	$U - TS$	
G	$U - TS + pV$	

11. Uma transformação de Legendre troca uma variável extensiva por sua variável intensiva conjugada. Explique essa ideia para as transformações $U \to F$ e $U \to H$. Que termo é subtraído ou somado em cada caso, e qual variável passa a ser controlada?

12. Em equilíbrio térmico, um sistema isolado maximiza sua entropia sob as restrições apropriadas. Traduza esse critério para um sistema em contato com um reservatório térmico a temperatura fixa e volume constante: qual potencial deve ser minimizado? E para temperatura e pressão constantes?

13. Um sistema fechado, a temperatura constante, passa de um estado inicial para um estado final a volume constante. Explique o critério de espontaneidade em termos de ΔF. Faça o mesmo para um processo a temperatura e pressão constantes, usando ΔG.

14. Para um gás ideal, $pV = nRT$. A temperatura constante, determine a variação de energia livre de Helmholtz entre dois estados de volumes V_i e V_f, partindo de $dF = -p\,dV$. Avalie o resultado para $n = 1{,}0\,\text{mol}$, $T = 300\,\text{K}$ e $V_f = 2V_i$.

15. Para um sistema de composição fixa, use $H = U + pV$ e $G = H - TS$ para explicar por que $G = F + pV$. Uma amostra de gás ideal sofre expansão isotérmica reversível. O

que ocorre com F? E com G? Use $dG = V\,dp$ a temperatura constante para responder qualitativamente.

16. Considere agora um sistema que pode trocar partículas com um reservatório, mantendo T, V e potencial químico μ constantes. Defina o grande potencial termodinâmico $\Phi = U - TS - \mu N$. Usando a relação fundamental, obtenha $d\Phi = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu$ e indique suas variáveis naturais.

17. Relacione o critério estatístico de maior multiplicidade com a minimização de potenciais termodinâmicos. Explique por que diferentes potenciais são convenientes para diferentes condições de controle experimental.

18. Um recipiente contém um gás ideal em contato com um banho térmico e tem volume ajustável por um pistão sob pressão externa constante. Indique quais variáveis são controladas, qual potencial é apropriado para caracterizar o equilíbrio e qual tendência de variação esse potencial apresenta em um processo espontâneo.

19. Classifique as grandezas como extensivas ou intensivas: U, S, V, N, T, p e μ. Explique como cada uma se comporta quando dois sistemas idênticos são reunidos.

20. Uma função de estado extensiva $U(S, V, N)$ é homogênea de grau 1. Escreva o que ocorre com U quando S, V e N são multiplicados pelo mesmo fator λ.

21. Partindo da extensividade de $U(S, V, N)$ e de $dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$, obtenha a relação de Euler $U = TS - pV + \mu N$.

22. Diferencie a relação de Euler e compare o resultado com a relação fundamental. Obtenha a equação de Gibbs–Duhem $S\,dT - V\,dp + N\,d\mu = 0$.

23. Para cada potencial U, H, F, G e $\Phi = U - TS - \mu N$, indique as variáveis naturais quando N pode variar. Apresente também o diferencial de cada potencial.

24. Usando a relação fundamental para N variável, derive o diferencial da energia livre de Helmholtz e indique como S, p e μ podem ser obtidos a partir das derivadas parciais de $F(T, V, N)$.

25. Repita o procedimento para a entalpia $H(S, p, N) = U + pV$. Obtenha dH e indique as derivadas que fornecem T, V e μ.

26. Para a energia livre de Gibbs $G(T, p, N) = U - TS + pV$, derive o diferencial e indique as derivadas parciais que fornecem S, V e μ.

27. A partir de $dF = -S\,dT - p\,dV$ para N fixo, derive uma relação de Maxwell que conecte $(\partial S/\partial V)_T$ e $(\partial p/\partial T)_V$.

28. Use $dG = -S\,dT + V\,dp$ para obter uma relação de Maxwell entre $(\partial S/\partial p)_T$ e $(\partial V/\partial T)_p$.

29. Para um gás ideal em uma transformação isotérmica reversível, mostre que $\Delta F = -nRT\ln(V_f/V_i)$. Calcule ΔF para $n = 2{,}0\,\text{mol}$, $T = 300\,\text{K}$ e $V_f = 3V_i$.

30. Um mol de gás ideal expande-se isotermicamente de V_i para $2V_i$ a $300\,\text{K}$. Determine a variação de G usando $dG = V\,dp$ e a equação de estado. Compare seu sinal com o de ΔF.

31. Para um sistema fechado, indique o critério de equilíbrio e espontaneidade quando (a) T, V são constantes e (b) T, p são constantes. Relacione cada condição ao potencial apropriado.

32. Explique a interpretação de $-\Delta F$ como limite superior do trabalho não associado à expansão que pode ser obtido em um processo isotérmico a volume constante. Em que condições esse limite é atingido?

33. Um sistema químico evolui a temperatura e pressão constantes. Explique como a variação de G limita o trabalho útil que pode ser extraído, excluindo o trabalho de expansão.

34. Considere um sistema em contato com reservatórios que mantêm T, V e μ constantes. Defina o grande potencial $\Phi = U - TS - \mu N$, derive seu diferencial e identifique suas variáveis naturais.

35. A partir do diferencial de $\Phi(T, V, \mu)$, indique quais derivadas parciais fornecem S, p e N. Explique o significado de manter o potencial químico constante.

36. Para um sistema homogêneo em equilíbrio, use a relação de Euler e a definição de Φ para mostrar que $\Phi = -pV$. Indique as hipóteses usadas.

37. Duas fases de uma substância pura estão em equilíbrio à mesma temperatura e pressão. Que condição deve ser satisfeita pelos potenciais químicos das fases? Explique como essa condição se relaciona à ausência de transferência líquida de matéria.

"A vida é bela, apesar de tudo."
(Amélie Poulain)