



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 00175

1^o semestre de 2013

5^a série de Exercícios

Prof. Jürgen Stilck

1. Obtenha as relações de Maxwell abaixo para um sistema magnético:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_M, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H,$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H,$$

2. Ao variar o campo magnético aplicado sobre um material magnético em condições adiabáticas, pode se observar uma variação de sua temperatura. Este fenômeno é conhecido como efeito magnetotérmico. Mostre a relação abaixo:

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

3. As funções de Brillouin $B(x)$ descrevem o comportamento da magnetização de um paramagneto constituído por dipolos magnéticos elementares de spin (momento angular intrínseco) $J = 1/2, 1, 3/2, \dots$. Ela está definida na expressão (13.42) do livro texto.

a) Mostre que $B(x)$ é uma função ímpar, monotônica crescente do seu argumento, com $\lim_{x \rightarrow \infty} B(x) = 1$.

b) Mostre que para pequenos valores do seu argumento, a função $B(x)$ tem um comportamento linear dado por:

$$B(x) \approx \frac{J+1}{3J}x.$$

c) Mostre que para $J = 1/2$ teremos $B(x) = \tanh(x)$.

d) Mostre que no limite de spin infinito $J \rightarrow \infty$, no qual o momento angular intrínseco pode ser considerado contínuo, teremos:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} B(x) = L(x),$$

Onde $L(x)$ é a função de Langevin (expressão (13.40) do livro texto), obtida no cálculo clássico do comportamento de um material paramagnético.

4. Em um trabalho de 1907, Einstein admitiu que um sólido poderia ser descrito por um conjunto de osciladores harmônicos tridimensionais e calculou a entropia desse sistema admitindo que as energias desses osciladores pudessem assumir apenas valores discretos espaçados de $\hbar\omega$, onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e ω é a frequência dos osciladores. O resultado para a entropia molar do sistema é:

$$s(u) = 3R \left(\frac{u}{N_A \hbar \omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{N_A \hbar \omega} + \frac{1}{2} \right) - 3R \left(\frac{u}{N_A \hbar \omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{N_A \hbar \omega} - \frac{1}{2} \right),$$

onde R é a constante dos gases ideais e N_A é o número de Avogadro.

a) Obtenha a equação de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}$$

e a inverta para determinar $u(T)$. Verifique que quanto $T \rightarrow 0$ cada oscilador terá a energia $\hbar\omega/2$ (energia de ponto zero). Mostre que a altas temperaturas ($T \gg \hbar\omega/k_B$), onde $k_B = R/N_A$ é a constante de Boltzmann, o resultado clássico obtido pela aplicação do teorema da equipartição da energia $u \rightarrow 3RT$ é recuperado.

b) Substitua $u(T)$ na expressão da entropia e mostre que $s(T)$ satisfaz o princípio de Nernst-Planck, ou seja, $\lim_{T \rightarrow 0} s(T) = 0$.

c) Calcule a capacidade térmica molar do modelo. Mostre que a altas temperaturas seu resultado leva à lei de Dulong e Petit $c \rightarrow 3R$ e que no limite de temperaturas muito baixas a capacidade térmica do modelo se anula exponencialmente com a temperatura, o que está em desacordo com os resultados experimentais, que mostram um crescimento com o cubo da temperatura absoluta.

5. Na teoria de Debye para a capacidade térmica de sólidos, a energia livre de Helmholtz molar de um sólido é dada por:

$$f = u_0 + 3RT \ln[1 - \exp(-\theta_D/T)] - RTD(\theta_D/T),$$

onde θ_D é a temperatura de Debye e a função $D(x)$ é definida pela integral:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi.$$

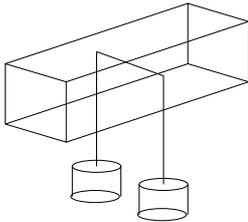
- a) Mostre que a energia livre molar é dada por:

$$u = u_0 + 3RTD(\theta_D/T).$$

- b) Obtenha a capacidade térmica molar c_v .

- c) Determine o comportamento para altas e baixas temperaturas (comparadas com θ_D) de f , u e c_v , mostrando que a teoria reproduz o comportamento experimental de c_v mencionado no exercício anterior.

6. Numa demonstração relacionada à fusão da água, apóia-se uma pedra de gelo sobre dois suportes e é colocado transversalmente sobre o bloco um fio fino a cujas extremidades estão presos dois pesos (vide figura). Nota-se então que lentamente o fio *atravessa* o bloco de gelo, sendo que o bloco permanece intacto, mesmo depois do fio tê-lo atravessado completamente (assumimos que o seu derretimento natural possa ser desprezado). Explique este fenômeno com base na linha de fusão do diagrama de fases da água (figura 7.1 do livro texto).



7. Um líquido à pressão de 800 mm Hg ferve à temperatura de 127 °C. Seu calor latente de vaporização é de 1000 cal/mol. Estime a temperatura na qual ele ferve à pressão de 810 mm Hg.
8. A baixas temperaturas, a energia livre de Helmholtz molar $f(T, v)$ do modelo de van der Waals para um fluido pode ser aproximada por duas expressões que descrevem as fases líquida e gasosa, que são:

$$f_L = -RT \ln(v - b) - \frac{a}{b} + \frac{a}{b^2}(v - b) + K(T),$$

e

$$f_G = -RT \ln v + K(T).$$

- a) Fazendo uma transformada de Legendre, determine as energias livres de Gibbs molares do líquido e do gás.
 - b) Obtenha a linha de coexistência igualando as energias de Gibbs das duas fases.
 - c) Determine v_L , v_G e o calor latente de ebulição ℓ como funções da temperatura.
9. Na vizinhança do ponto triplo, a linha de coexistência líquido-vapor da amônia pode ser aproximada por:

$$\ln P = 24,38 - \frac{3063}{T},$$

com P medido em Pascal e T em graus Kelvin. Já a linha de coexistência sólido-vapor é, aproximadamente, dada por:

$$\ln P = 27,92 - \frac{3754}{T}.$$

- a) Determine a temperatura e a pressão do ponto triplo da amônia.
- b) Obtenha os calores latentes de ebulição e de sublimação na vizinhança do ponto triplo.
- c) Calcule o calor latente de fusão no ponto triplo.