



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 04116

1^o semestre de 2011 5^a série de Exercícios

Prof. Jürgen Stilck

1. 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.
2. A baixas temperaturas, a energia livre de Helmholtz molar $f(T, v)$ de um sólido é dada por:

$$f = -aT^4v + bv \ln \frac{v}{v_0}.$$

- a) Determine s , p , u , c_v , c_p , κ_T , κ_S e α .
- b) Mostre que essas grandezas se comportam de acordo com o princípio de Nernst-Planck
3. A baixas temperaturas, a capacidade térmica molar a volume constante de um sólido se comporta como $c_v = avT^3$. Determine a entropia molar e a grandeza $\gamma = (\partial p / \partial T)_v$. Mostre que a razão c_v / γ independe da temperatura. Resolva o mesmo problema para o caso em que $c_v = bv^{2/3}T$.
4. 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 1.

5. Determine a entropia absoluta molar s do vapor de nitrogênio à pressão de 1 atm e na temperatura de ebulição T_e . Compare com a variação de entropia Δs entre o nitrogênio sólido à temperatura nula e o vapor de nitrogênio a $T = T_e$, usando os dados calorimétricos da tabela 6.5 do livro texto.