INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

# Curso de Termodinâmica-GFI 04116

# 1º semestre de 2007

Prof. Jürgen Stilck

**Solução da lista de exercícios 6**

1. Vamos relacionar os diferenciais dos vários potenciais magnéticos. Energia interna: $dU = TdS + HdM$, entalpia: $d\mathcal{H} = TdS - MdH$, energia livre de Helmholtz: $dF = -SdT + HdM$ e energia livre de Gibbs: $dG = -SdT - MdH$. Temos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S = \frac{\partial}{\partial M}\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S}\frac{\partial U}{\partial M} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_M .$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial M}\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial F}{\partial M} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M .$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial H}\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial G}{\partial H} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H .$$

2. Vamos reduzir a derivada:

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

A derivada do denominador está relacionada com $C_H$. A do numerador reduzimos usando uma relação de Maxwell do exercício 1:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = A,$$

onde $A$ é o coeficiente magnetotérmico definido na expressão (13.28) do livro texto.

3. a) Temos a função de Brillouin para um paramagneto composto de imãs elementares de spin $J$:

$$B(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right).$$

Vemos que, como coth é uma função impar, $B(-x) = -B(x)$. Por outro lado, a derivada de $B(x)$ em relação a $x$ é:

$$B'(x) = \left(\frac{2J+1}{2J}\right)^2\left[1-\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)^2\right] - \left(\frac{1}{2J}\right)^2\left[1-\coth\left(\frac{1}{2J}x\right)^2\right].$$

Vemos que $B'(x)$ é uma função par, se anula apenas em $x \to \pm\infty$ tem seu máximo em $x = 0$ e $\lim_{x\to 0} B'(x) = (J+1)/3J$. Assim, concluimos que $B'(x) \geq 0$ e $B(x)$ é monotônica crescente. Como $\lim_{x\to\infty}\coth(x) = 1$ teremos que:

$$\lim_{x\to\infty} B(x) = \frac{2J+1}{2J} - \frac{1}{2J} = 1.$$

b) Considerando o primeiro termo não nulo da série de Taylor de $B(x)$, teremos:

$$B(x) \approx B'(0)x = \frac{J+1}{3J}x.$$

c) Para $J = 1/2$, vem:

$$B(x) = 2\coth(2x) - \coth(x) = 2\frac{e^{2x}+e^{-2x}}{e^{2x}-e^{-2x}} - \frac{e^{x}+e^{-x}}{e^{x}-e^{-x}} = \frac{(e^x-e^{-x})^2}{(e^x+e^{-x})(e^x-e^{-x})} = \tanh(x).$$

d) Temos que, no limite $J \to \infty$:

$$\lim_{J\to\infty}\frac{2J+1}{2J} = 1$$

e

$$\lim_{J\to\infty} \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) = \frac{1}{x}.$$

Logo:

$$\lim_{J\to\infty} B(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x).$$

4. a) Derivando a entropia, vem:

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

onde definimos

$$x = \frac{u}{N_A\hbar\omega}.$$

Invertendo essa expressão, obtemos:

$$u = N_A\hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^y - 1}\right),$$

onde

$$y = \frac{N_A\hbar\omega}{3RT}.$$

Limite de baixas temperaturas ($y \gg 1$): $u \approx N_A\hbar\omega/2$.

Limite de altas temperaturas ($y \ll 1$): $e^y \approx 1+y$ e, portanto, $u \approx 3RT$.

b) Substituindo a expressão da energia interna na da entropia, vem:

$$s(T) = 3R\left[\frac{ye^y}{e^y - 1} - \ln(e^y - 1)\right].$$

Quando $T \to 0$, $y \to \infty$, e teremos

$$\lim_{y\to\infty} s = 3R[y - y] = 0,$$

de acordo com a lei de Nernst.

c) Podemos calcular

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = 3Ry^2 \frac{e^y}{(e^y - 1)^2}.$$

Altas temperaturas ($y \ll 1$): $e^y \approx 1 + y$ e, portanto, $c \approx 3R$.

Baixas temperaturas ($y \gg 1$): $c \approx 3Ry^2 e^{-y}$, que se anula exponencialmente (tome o logaritmo dos dois lados para se convencer disso).

5. a) Vamos fazer uma antitransformada de Legendre: $u = f + Ts$. Temos, usando a energia livre dada, que:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = 3R\ln(1 - e^x) - \frac{3Rx}{e^x - 1} - RD(x) + RxD'(x),$$

onde chamamos $x = \theta_D/T$. Por outro lado, podemos calcular a derivada:

$$D'(x) = -\frac{9}{x^4}\int_0^x \frac{\xi^3}{e^\xi - 1}d\xi + \frac{3x^3}{x^3(e^x - 1)} =$$
$$-\frac{3}{x}D(x) + \frac{3}{e^x - 1}.$$

Sustituíndo isso na expressão da entropia, vem:

$$s = -3R\ln(1 - e^{-x}) + 4RD(x).$$

Daí podemois obter $u = f + Ts = u_0 + 3RTD(x)$.

b) Temos:

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = 3R[D(x) - xD'(x)] =$$
$$3R\left(4D(x) - \frac{3x}{e^x - 1}\right).$$

É possível mostrar, com algum trabalho, que a expressão entre parêntesis corresponde à função $C(x)$ definida na expressão (6.13) do livro texto.

c) Vamos ver o que acontece nos dois limites:

Altas temperaturas ($x \ll 1$): Notamos que para valores muito pequenos de $x$ podemos substituir $e^\xi$ por $1 + \xi$ na expressão de $D(x)$. Então:

$$D(x) \approx \frac{3}{x^3}\int_0^x \xi^2 d\xi = 1.$$

Portanto, nesse limite,

$$f \approx u_0 + 3RT\ln(x),$$
$$u \approx 3RT,$$
$$c \approx 3R.$$

Baixas temperaturas ($x \gg 1$): Neste limite podemos substituir o limite superior da integral na expressão de $D(x)$ por $\infty$ e efetuar a integral, o que nos leva a:

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3}.$$

Assim, nesse limite,

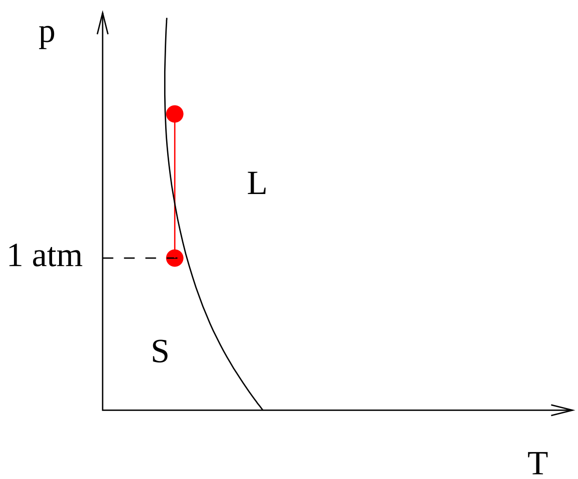
$$f \approx u_0 - RT\frac{\pi^4}{5x^3},$$

$$u \approx u_0 + 3RT\frac{\pi^4}{5x^3},$$

$$c \approx \frac{12R\pi^4}{5x^3}.$$

6. Veja a solução no arquivo correspondente aos problemas do capítulo 6 do livro texto (problema 3).

7. A explicação para este fenômeno curioso se baseia no fato de que a linha de coexistência sólido-líquido (fusão) para a água tem uma inclinação *negativa* à pressão de 1 atm. Vamos, por simplicidade admitir que a temperatura do gelo fique constante durante a demonstração. Na região de contato entre o fio e o gelo a pressão é bem mais alta que a atmosférica, de maneira que o ponto de fusão do gelo situado imediatamente abaixo do fio é inferior à temperatura do gelo e ele se derrete ali, permitindo a passagem do fio. Assim que o fio passou a pressão volta ao normal e a água se solidifica. Veja no diagrama $(T, p)$ abaixo o que acontece.




8. Pela equação de Clausius-Clapeyron, a inclinação da curva de ebulição é dada por:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v},$$

onde $\ell$ é o calor latente de ebulição e $\Delta v = v_G - v_L$ a variação de volume molar no processo. Note que temos os valores de $\ell$ e da temperatura de ebulição $T$, mas não o de $\Delta v$. Vamos estimar esse último valor admitindo que o volume molar do líquido possa ser desprezado (veja a tabela 7.1 do livro para se convencer de que isso é razoável) e que $v_G$ possa ser aproximado pela equação de estado dos gases ideais $v = RT/p$ (verifique essa aproximação em alguns casos da mesma tabela). Temos, então, que:

$$v_G \approx \frac{RT}{p} = \frac{8,3145 \times (127 + 273,13)}{1 \times 101325} = 0,03284\text{m}^3.$$

Portanto, convertendo a unidade do calor latente para J/mol, temos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1000 \times 4,184}{(127 + 273,13) \times 0,03284} = 318,4Pa/K.$$

A variação da temperatura de ebulição pode ser estimada por:

$$\delta T \approx frac\Delta p \frac{dP}{dT} = \frac{10 \times 133,3}{318,4} \approx 4,2\text{K},$$

onde usamos a taxa de conversão 1 mm Hg=133,3 Pa. Concluímos que o líquido deverá ferver à temperatura aproximada de 131,2 $^o$C