

Solução dos exercícios do capítulo 6, pp. 114-115

Exercício 1. A energia interna molar u pode ser obtida por meio da relação $u = f + Ts$. Para isso precisamos obter a entropia molar $s = -\partial f/\partial T$ a partir de f . Para tornar a resolução mais fácil utilizamos a variável auxiliar x definida por

$$x = \frac{\Theta_D}{T}$$

para a qual vale

$$\frac{dx}{dT} = -\frac{\Theta_D}{T^2} = -\frac{x}{T}$$

A partir de

$$f = u_0 + 3RT \ln(1 - e^{-x}) - RTD(x),$$

em que a função $D(x)$ é definida por

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

obtemos a entropia molar

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

em que

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

o que se obtém a partir da definição de $D(x)$ dada acima. Logo

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

e portanto

$$u = f + Ts = u_0 + 3RTD(x)$$

A capacidade térmica molar $c_v = \partial u/\partial T$ é dada por

$$c_v = 3RD(x) - 3RD'(x)x = 12RD(x) - \frac{9Rx}{e^x - 1}$$

em que usamos o resultado para $D'(x)$, obtido acima. Agora, se na integral que define $D(x)$, fizermos uma integração por partes obtemos o resultado

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \left[\frac{x^4}{4} \frac{1}{e^x - 1} + \int_0^x \frac{\xi^4}{4} \frac{e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \right]$$

Logo

$$c_v = 3R \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi = 3R \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^4}{e^\xi + e^{-\xi} - 2} d\xi = 3RC(x)$$

em que

$$C(x) = \frac{3}{2x^3} \int_0^x \frac{\xi^4}{\cosh \xi - 1} d\xi$$

Para altas temperaturas, $T \gg \Theta_D$, $x \ll 1$ e portanto $D(x) = 1$ e $C(x) = 1$. Logo

$$f = u_0 + 3RT \ln x - RT,$$

$$u = u_0 + 3RT$$

$$c_v = 3R$$

Para baixas temperaturas $T \ll \Theta_D$, $x \gg 1$ e substituímos o limite superior das integrais que definem $D(x)$ e $C(x)$ por ∞ . Logo, nesse regime $D(x) = k_1/x^3$ e $C(x) = k_2/x^3$ em que k_1 e k_2 são constantes numéricas, definidas por

$$k_1 = 3 \int_0^\infty \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi \quad k_2 = \frac{3}{2} \int_0^\infty \frac{\xi^4}{\cosh \xi - 1} d\xi$$

Portanto, no regime de baixas temperaturas,

$$f = u_0 - RT \frac{k_1}{x^3} = u_0 - Rk_1 \frac{T^4}{\Theta^3}$$

$$u = 3RT \frac{k_1}{x^3} = 3Rk_1 \frac{T^4}{\Theta^3}$$

$$c_v = 3R \frac{k_2}{x^3} = 3Rk_2 \frac{T^3}{\Theta^3}$$

Exercício 2. O coeficiente de Grüneisen γ_G é definido por (6.17)

$$\gamma_G = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln v}$$

e a temperatura de Debye se relaciona com a velocidade do som v_{som} por meio de (6.16)

$$\Theta_D = \frac{\hbar v_{\text{som}}}{k_B} \left(\frac{6\pi^2}{v} N_A \right)^{1/3}$$

Por outro lado, a velocidade do som se relaciona com o módulo de elasticidade volumétrica $B_S = 1/\kappa_S$ por (5.68)

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{v B_S}{M}}$$

Substituindo esse resultado na definição de Θ_D alcançamos o resultado

$$\Theta = a v^{1/6} B_S^{1/2}$$

do qual obtemos

$$\frac{d \ln \Theta}{d \ln v} = \frac{1}{6} + \frac{1}{2} \frac{\partial \ln B_S}{\partial \ln v}$$

e portanto

$$\gamma_G = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{\partial \ln B_S}{\partial \ln v}$$

Exercício 3. Supomos que o nitrogênio à pressão de 1 atm e à temperatura de ebulição $T = 77,32$ K se comporte como gás ideal. Dessa forma, utilizamos a fórmula (6.42) para o cálculo da entropia relativa aos modos translacionais e a fórmula (6.45) relativa aos modos rotacionais.

Na fórmula (6.42)

$$s_{\text{trans}} = R \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{\Theta_t} + \frac{3}{2} \ln \pi + \frac{5}{2} \right\},$$

usamos $\Theta_t = 0,00712$ K, obtida a partir da fórmula (6.37), para obter a entropia molar de translação

$$s_{\text{trans}} = R \times \{10,5 + 1,7 + 2,5\} = 8,31 \times 14,7 = 122,2 \quad \text{J/molK}$$

Na fórmula (6.37) utilizamos $\bar{v} = k_B T/p$.

Na fórmula (6.45)

$$s_{\text{rot}} = R \left\{ \ln \frac{T}{\Theta_r} - \ln \sigma + 1 \right\}$$

usamos $\Theta_r = 2,92$ K, retirado da Tabela 6.3, e $\sigma = 2$, para obter a entropia molar de rotação

$$s_{\text{rot}} = R \times 3,59 = 8,31 \times 3,59 = 29,8 \quad \text{J/molK}$$

De acordo com a tabela 6.3, a temperatura característica de vibração do $\theta_v = 3352$ K é muito alta comparada com a temperatura de ebulição de modo que a contribuição para a entropia devido aos modos vibracionais, dada pela fórmula (6.51), é desprezível.

A soma das duas contribuições fornece o resultado

$$s = s_{\text{trans}} + s_{\text{rot}} = 122,2 + 29,8 = 152,0 \quad \text{J/molK}$$

que está muito próximo do resultado experimental apresentado na tabela 6.5 que é 151,8 J/molK.

Poderíamos também usar como volume molar do gás aquele constante da tabela 7.1. Nesse caso obteríamos $s_{\text{trans}} = 121,8$ J/molK e portanto $s = 151,6$ J/molK também próximo do resultado experimental.