INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 04116

2º semestre de 2010
6ª série de Exercícios

Prof. Jürgen Stilck

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

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

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

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 constituido por dipolos magnéticos elementares de spin (momento angular intrínseco) $J = 1/2, 1, 3/2, \ldots$. Ela está definida na expressão (13.42) do livro texto.

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

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 $J \to \infty$, no qual o momento angular intrínseco pode ser considerado contínuo, teremos:

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

0nde $L(x)$ 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 $T \to 0$ cada oscilador terá a energia $\hbar\omega/2$ (energia de ponto zero). Mostre que a altas temperaturas ($T \gg \hbar\omega/k_BT$), onde $k_B = R/N_A$ é a constante de Boltzmann, o resultado clássico obtido pela aplicação do teorema da eqüipartição da energia $u \to 3RT$ é recuperado.

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

c) Calcule a capacidade térmica molar do modelo. Mostre que a altas temperaturas seu resultado leva à lei de Dulog e Petit $c \to 3R$ 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. 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.