



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 04116

1º semestre de 2011

Prof. Jürgen Stilck

Solução da 3ª Prova

Questão 1 a) Temos que

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = \frac{\pi^2 RT}{2\Theta_F}.$$

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{\pi^2 RT}{2\Theta_F}.$$

b) Compressibilidade isotérmica:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

Calculamos:

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{3}{5} R + \frac{\pi^2 RT^2}{4\Theta_F^2} \right) \Theta'_F.$$

Como $\Theta_F = Av^{-2/3}$, teremos

$$\Theta'_F = -\frac{2\Theta_F}{3v},$$

o que leva a:

$$p = \frac{2R\Theta_F}{5v} + \frac{\pi^2 RT^2}{6\Theta_F v}.$$

Derivando novamente:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{2R\Theta_F}{3v^2} - \frac{5\pi^2 RT^2}{18\Theta_F v^2},$$

de onde obtemos:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\frac{2R\Theta_F}{3v} - \frac{5\pi^2 RT^2}{18\Theta_F v}}$$

c) A partir da relação:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Temos que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\pi^2 RT}{3\Theta_F v},$$

logo:

$$\alpha = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \kappa_T = \frac{6\pi^2 T}{12\Theta_F^2 + 5\pi^2 T^2}.$$

d) Observamos que, quando $T \rightarrow 0$, teremos $c_v \rightarrow 0$ e $\alpha \rightarrow 0$, de maneira consistente com a lei de Nernst-Planck.

Questão 2

a) Temos a equação de estado:

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) = R \ln[1 + e^{-\epsilon/(k_B T)}] + \frac{N_A \epsilon}{T} \frac{e^{-\epsilon/(k_B T)}}{1 + e^{-\epsilon/(k_B T)}}.$$

Quando $T \rightarrow 0$, o primeiro termo da entropia se anula. No segundo termo, podemos usar a regra de L'Hopital para mostrar que:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{e^{-\epsilon/(k_B T)}}{T} = 0,$$

de maneira que $\lim_{T \rightarrow 0} s(T) = 0$.

b) A energia interna molar é dada por $u = f + Ts$, substituindo as expressões para f e s , chegamos a:

$$u = N_A \epsilon \frac{e^{-\epsilon/(k_B T)}}{1 + e^{-\epsilon/(k_B T)}}.$$

Notamos que $\lim_{T \rightarrow 0} u = 0$. Esse resultado pode ser entendido considerando que quando a temperatura se anula, o sistema está no estado de mínima energia, que corresponde a todos os átomos no estado fundamental.

c) Na expressão da entropia, vemos que se $\epsilon = 0$, ou seja, se tivermos um estado fundamental do átomo duas vezes degenerado, a entropia não se anula a temperatura nula, mas $\lim_{T \rightarrow 0} s(T) = R \ln 2$, consistente com a expressão de Boltzmann, lembrando que cada átomo poderá estar em dois estados degenerados nesse limite.

Questão 3

a) Da expressão dada, vemos que:

$$[A] = \frac{Pa}{K} = \frac{N}{m^2 K} = \frac{kg}{s^2 m K},$$

$$[B] = \frac{Pa}{K^2} = \frac{kg}{s^2 m K^2}.$$

b) Chamando a variação da temperatura de δT , temos que:

$$p_0 \delta = A \delta T + B (\delta T)^2,$$

o que leva a:

$$\delta T = \frac{1}{2B} (\sqrt{A^2 + 2Bp_0 \delta} - A) = \frac{A}{2B} \left(\sqrt{1 + \frac{4Bp_0 \delta}{A^2}} - 1 \right).$$

Notamos que se expandirmos a raiz quadrada, chegaremos ao resultado $\delta T = p_0 \delta / A$, que corresponde a desprezar o termo quadrático na expressão da curva de coexistência.

c) Aplicando a equação de Clausius-Clapeyron ao ponto (T_0, p_0) da linha de coexistência, teremos:

$$\frac{dp}{dT} = A = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L} \approx \frac{s_G - s_L}{v_0}.$$

O calor latente de ebulição é, portanto:

$$\ell_e = (s_G - s_L)T_0 = Av_0 T_0.$$