

4300259 – Termostatística

Sétima Lista de Exercícios: Entropia, Temperatura e Calor Específico

Q1) Dois blocos iguais, feitos do mesmo material e contendo o mesmo número de átomos, sofrem acréscimos de energia interna iguais, $\delta U = \delta q \hbar \omega_0$. No bloco A , o acréscimo de energia interna é acompanhado da variação δS_A de entropia, enquanto no bloco B a variação é δS_B .

(i) Sendo $\delta S_A > \delta S_B$, as temperaturas dos blocos são tais que:

- (a) $T_A > T_B$.
- (b) $T_A = T_B$.
- (c) $T_A < T_B$.
- (d) Não é possível responder sem conhecer a variação δq .

(ii) Considere as entropias de ambos os blocos em função da energia interna do bloco A , isto é, $S_A(q_A)$ e $S_B(q - q_A)$. Considere também a entropia do sistema formado pelos dois blocos em contato térmico, $S(q, q_A) = S_A(q_A) + S_B(q - q_A)$. O macroestado mais provável do sistema (dois blocos) corresponde:

- (e) Ao máximo da entropia do bloco A , $dS_A/dq_A = 0$.
- (f) Ao máximo da entropia do bloco B , $dS_B/dq_A = 0$.
- (g) Ao máximo da entropia do sistema, $dS/dq_A = 0$.

Q2) Inicialmente, os objetos A e B têm entropias iguais a 100 J/K. Quando a energia interna do objeto A aumenta de 30 kJ, sua temperatura permanece praticamente constante, mas sua entropia aumenta, atingindo 200 J/K. No caso do objeto B , a entropia chega a 300 J/K quando a energia interna aumenta de 60 kJ (sua temperatura também permanece aproximadamente constante). Quais as temperaturas aproximadas dos objetos?

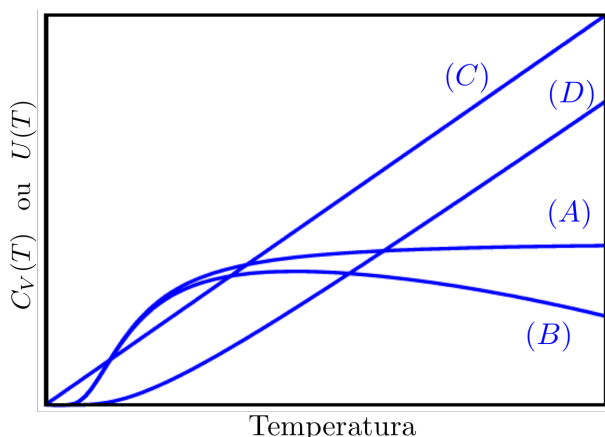
- (a) $T_A = 300$ K e $T_B = 300$ K.
- (b) $T_A = 150$ K e $T_B = 200$ K.
- (c) $T_A = 200$ K e $T_B = 150$ K.
- (d) $T_A = 0$ K e $T_B = 0$ K.

Q3) Dois objetos macroscópicos iguais estão inicialmente a temperaturas ligeiramente diferentes. Quando postos em contato térmico, há um pequeno aumento de entropia do sistema formado pelos dois blocos, $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = 1.0 \times 10^{-3}$ J/K. A probabilidade de voltar a encontrar os blocos com as temperaturas iniciais é, aproximadamente:

- (a) 100%.
- (b) 10%.
- (c) 1%.
- (d) 0.1%.
- (e) 0.001%.
- (f) Zero.

Q4) A figura abaixo mostra curvas que podem representar o calor específico por átomo ou a energia interna de um sólido de Einstein. Analisando aspectos qualitativos das curvas,

indique as alternativas corretas nas perguntas abaixo, justificando suas respostas.



- (a) Qual das curvas melhor representa o comportamento do calor específico por átomo?
 (b) Qual das curvas melhor representa o comportamento da energia interna?

Problemas:

P1) Para um dado sistema, a entropia obedece à relação $S = aU^{1/2}$, onde a é uma constante e U a energia interna (não se trata de um gás ideal nem de um sólido de Einstein!)

- (a) Qual a dimensão da constante a ?
 (b) Qual a expressão da energia interna em função da temperatura, $U(T)$, para esse sistema, admitindo que seu volume não varie?

P2) Em um objeto nanoscópico, a energia interna (U) varia em função do número de microestados acessíveis (Ω) conforme a tabela abaixo:

$U(\text{J})$	4.0×10^{-21}	6.0×10^{-21}	8.0×10^{-21}	1.0×10^{-20}	1.2×10^{-20}	1.4×10^{-20}
Ω	6	20	37	60	90	122

Estime a entropia e a temperatura do objeto em função de sua energia interna, preenchendo a tabela abaixo:

$U(\text{J})$	6.0×10^{-21}	8.0×10^{-21}	1.0×10^{-20}	1.2×10^{-20}
$S(\text{J/K})$				
$T(\text{K})$				

P3) No modelo de Einstein para o cobre (Cu), é razoável adotar o quantum de energia $\hbar\omega_0 = 3.42 \times 10^{-21}$ J. A tabela abaixo mostra a variação do número de microestados (Ω), em função do número de quanta (q), para um sistema de 100 átomos de Cu.

- (a) Preencha os espaços em branco da tabela, calculando para isso a entropia (S), energia interna (U), temperatura (T) e o calor específico por átomo a volume constante (C_V).
 (b) Você considera uma boa aproximação utilizar o Teorema de Equipartição para estimar o calor específico obtido no item (a)? Justifique sua resposta.

q	Ω	S (J/K)	U (J)	T (K)	U (J)	C_V (J/K)
20	4.910×10^{26}					
21	4.440×10^{27}					
22	3.850×10^{28}					

P4) Um sólido de Einstein nanoscópico (~ 100 átomos), com N osciladores e energia interna $U = q\hbar\omega_0$, sofre acréscimo de energia correspondente a $\delta q = 1$.

(a) Mostre que a correspondente variação de energia interna é $\delta U = \hbar\omega_0$, onde $\hbar\omega_0$ é o quantum de energia dos osciladores.

(b) Mostre a seguinte relação entre o número de microestados antes e depois da adição de um quantum: $\Omega(q+1) = \frac{(q+N)}{(q+1)}\Omega(q)$.

(c) Utilizando o resultado do item (b), mostre que a variação de entropia será:

$$\delta S = S(\Omega(q+1)) - S(\Omega(q)) = k_B \ln \left(\frac{q+N}{q+1} \right).$$

(d) Mostre que a temperatura do objeto nanoscópico é dada por $T \approx \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln[(q+N)/(q+1)]}$.

(e) Para um sólido macroscópico, a temperatura é dada por (ver Aula 23): $T = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln[(1+(N/q))]}$. Mostre que o resultado do item (d) se reduz a este quando $q \gg 1$ e $N \gg 1$.

P5) Iremos rememorar dois fatos: (i) Foi discutido, no curso de Termodinâmica, que o contato térmico entre dois blocos aumenta o número de microestados acessíveis. Esse aumento sempre ocorre, independente das temperaturas iniciais dos blocos, pois sempre poderemos redistribuir os quanta de energia em um maior número de osciladores, após o contato térmico. (ii) Já no curso de Física do Calor, você deve ter aprendido que não há aumento da entropia do sistema, *caso as temperaturas iniciais dos blocos sejam iguais* (antes do contato térmico).

Há uma aparente contradição entre as afirmações (i) e (ii), pois o aumento do número de microestados, após o contato térmico, necessariamente aumenta a entropia, de acordo com a definição estatística, $S = k_B \ln(\Omega)$. Por meio da resolução deste problema, você será levado a concluir que para blocos *macroscópicos* a entropia não aumenta (em excelente aproximação), apesar do aumento do número de microestados.

(a) Considere dois blocos macroscópicos iguais, isto é, com massas iguais e feitos do mesmo material. Admita que os blocos estejam inicialmente isolados entre si, e que então seja estabelecido o contato térmico até que o equilíbrio seja atingido (em todo o processo, os dois blocos estão no interior de um calorímetro ideal, e portanto isolados do entorno). Para temperaturas iniciais *iguais*, $T_A = T_B = T_i$, mostre que o sistema formado pelos dois blocos (A e B) não sofre variação de entropia após o contato térmico, empregando a definição de Clausius (entropia termodinâmica), $dS = dQ_{\text{rev}}/T$.

(b) Sendo os dois blocos iguais, terão o mesmo número de osciladores, $N_A = N_B = N$, onde $N \sim 10^{23}$, e terão o mesmo quantum de energia, $\hbar\omega_A = \hbar\omega_B = \hbar\omega_0$. Sendo as temperaturas iniciais iguais, as densidades de energia serão as mesmas, $U_A/N = U_B/N$. Assim, o número de quanta de energia em cada bloco, antes do contato térmico, é o mesmo: $U_A/N = U_B/N \Rightarrow U_A = U_B \Rightarrow q_A = q_B = q$. Calcule o número de microestados do sistema formado pelos dois blocos antes (Ω_i) e depois (Ω_f) do contato térmico.

(c) Utilizando a aproximação de Stirling, $\ln(n!) \approx n[\ln(n) - 1]$, estime a variação de entropia

do sistema formado pelos dois blocos após o contato térmico. Lembre-se que essa aproximação é essencialmente exata para $n \sim 10^{23}$.

Respostas:

Q1) (c) e (g)

Q2) (a)

Q3) (f)

Q4) (a) curva A. (b) curva D.

P1) (a) Denotando por $[T]$ a unidade de temperatura e por $[E]$ a de energia, a constante a tem unidades de $[E]^{1/2}/[T]$. (b) $U(T) = \left(\frac{a}{2}T\right)^2$.

P2) Para a temperatura, é recomendável utilizar diferenças finitas centrais, $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}\Big|_{U_0} \approx \frac{S(U_0+\Delta U) - S(U_0-\Delta U)}{2\Delta U}$. Assim:

$U(\text{J})$	6.0×10^{-21}	8.0×10^{-21}	1.0×10^{-20}	1.2×10^{-20}
$S(\text{J/K})$	4.1×10^{-23}	5.0×10^{-23}	5.6×10^{-23}	6.2×10^{-23}
$T(\text{K})$	80	132	163	204

P3) (a) Não se esqueça de utilizar as diferenças finitas centrais.

q	Ω	$S(\text{J/K})$	$U(\text{J})$	$T(\text{K})$	$U(\text{J})$	$C_V(\text{J/K})$
20	4.910×10^{26}	8.487×10^{-22}	6.840×10^{-20}			
				112.5	7.011×10^{-20}	
21	4.440×10^{27}	8.792×10^{-22}	7.182×10^{-20}	113.5		1.565×10^{-23}
				114.7	7.353×10^{-20}	
22	3.850×10^{28}	9.090×10^{-22}	7.524×10^{-20}			

(b) C_V distante da previsão do Teorema de Equipartição (por um fator de 2.6).

P5) (a) De definição de entropia termodinâmica, é imediato obter $\Delta S_A = \Delta S_B = 0$, donde $\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_A + \Delta S_B = 0$.

(b) Lembrando que $N \gg 1$, teremos:

$$\Omega_i = \left[\frac{(q+N)!}{q! N!} \right]^2 \quad \text{e} \quad \Omega_f = \frac{(2q+2N)!}{(2q)! (2N)!}.$$

(c) Explorando a aproximação de Stirling e as conhecidas propriedades do logaritmo de produtos e quocientes:

$$S_i = k_B \ln(\Omega_i) = 2k_B \ln \left[\frac{(q+N)!}{q! N!} \right] \approx 2k_B [(q+N) \ln(q+N) - q \ln(q) - N \ln(N)]$$

Ainda:

$$S_f = k_B \ln(\Omega_f) = k_B \ln \left\{ \frac{[2(q+N)]!}{(2q)!(2N)!} \right\} \approx 2k_B [(q+N) \ln(q+N) - q \ln(q) - N \ln(N)]$$

Portanto: $\Delta S = S_f - S_i \approx 0$.

OBS: Note que, para $q \sim N \sim 10^{23}$, as aproximações acima são essencialmente exatas, com erros relativos da ordem de 10^{-23} . Não esqueça que esse resultado vale para objetos *macroscópicos*, pois nesse caso a aproximação de Stirling é essencialmente exata. Como sugestão, refaça o exercício considerando temperaturas iniciais diferentes, e observe que nesse caso há aumento de entropia mesmo para blocos macroscópicos.