

## Capítulo 6

# Princípio de Nernst-Planck

### 6.1 Postulado de Nernst

#### Entropia

A temperaturas suficientemente baixas, verifica-se experimentalmente que a capacidade térmica dos sólidos decresce apreciavelmente e se anula no limite do zero absoluto de temperatura. Esse comportamento entretanto não segue necessariamente das leis da termodinâmica vistas até aqui. Ele é uma das consequências do postulado de Nernst segundo o qual a entropia de um sistema não decresce sem limites, mas se aproxima de uma constante no limite do zero absoluto de temperatura, isto é,

$$S(T) \rightarrow S_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.1)$$

Embora a existência de uma cota inferior para a entropia pareça ser bastante evidente, devemos lembrar que isso não se verifica em um sistema cuja capacidade térmica é constante, como acontece com um gás ideal cuja energia interna é linear com a temperatura. A entropia de um sistema com capacidade térmica constante se comporta como  $\ln T$  e portanto decresce sem limites quando  $T \rightarrow 0$ . Portanto, a capacidade térmica não pode permanecer constante no regime de baixas temperaturas.

Se a temperatura de um sistema for diminuída ao longo de uma isobárica, a entropia  $S(T)$  pode ser determinada por

$$S(T) - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (6.2)$$

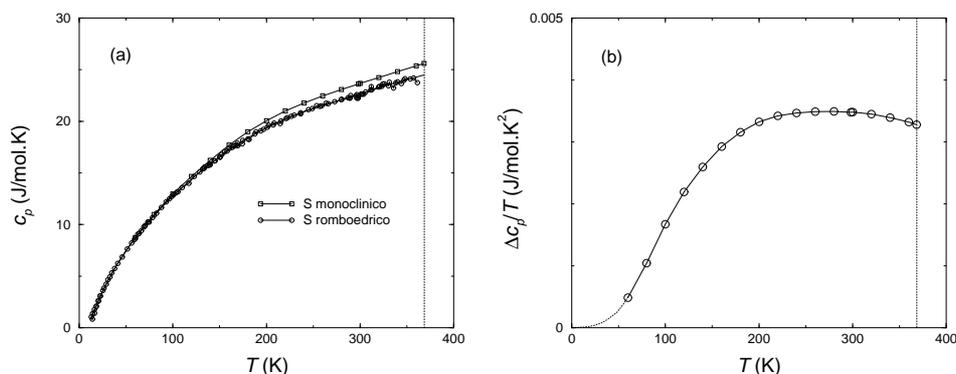
em que a integral é feita ao longo da isobárica. Para que a integral seja finita, já que  $S$  e  $S_0$  são finitos, é necessário que a capacidade térmica a pressão constante  $C_p$  se anule quando  $T \rightarrow 0$ . De forma análoga concluímos que a capacidade térmica a volume constante  $C_v$  se anula quando  $T \rightarrow 0$ .

O postulado de Nernst possui ainda uma segunda parte: a entropia  $S_0$  é a mesma para qualquer estado de um sistema à temperatura zero. Isso significa que a isoterma correspondente ao zero absoluto coincide com uma isentrópica. É preciso notar que apenas nesse caso uma isoterma coincide com uma isentrópica. Para temperaturas não nulas, uma isoterma nunca coincide com uma isentrópica. Notamos ainda que sendo a entropia função monotônica crescente da temperatura, então  $S_0$  é o menor valor da entropia de um sistema termodinâmico.

Sendo  $S_0$  constante, a derivada  $(\partial S/\partial p)_T$  se anula para  $T = 0$ . Como pela relação de Maxwell  $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ , então o coeficiente de expansão térmica  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$  também se anula no zero absoluto de temperatura. Da mesma forma, a derivada  $(\partial S/\partial V)_T$  se anula para  $T = 0$ . Usando a relação de Maxwell  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_v$ , concluímos que o coeficiente  $\beta = (\partial p/\partial T)_v$  também se anula à temperatura zero. Por outro lado, as compressibilidades  $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$  e  $\kappa_S = -(1/V)(\partial V/\partial p)_S$  não são necessariamente nulas. Em geral, essas duas grandezas são não nulas. Ressaltamos que elas se tornam idênticas no zero absoluto, pois a isoterma  $T = 0$  coincide com a isentrópica  $S = S_0$ .

Como ilustração experimental do postulado de Nernst vamos considerar a entropia do enxofre. Essa substância pode ser encontrada em duas formas cristalinas conhecidas como romboédrica e monoclinica. Abaixo de  $T_0 = 368,6$  K, a forma estável é a romboédrica. Acima dessa temperatura, a forma estável é a monoclinica. Na temperatura de transição  $T_0$ , o enxofre romboédrico consome  $q = 402 \pm 2$  J/mol, em que  $q$  é o calor latente de transição, para se converter em monoclinico. Nessa conversão, realizada à temperatura constante, o enxofre tem sua entropia aumentada de um valor  $q/T_0 = 1,091 \pm 0,005$  J/molK.

A partir da medida da capacidade térmica do enxofre romboédrico, é possível determinar a variação da entropia molar  $s^{\text{romb}} - s_0$  entre  $T = 0$  e  $T = T_0$  a partir da fórmula (6.2). Usando a mesma fórmula, podemos determinar ainda a variação da entropia  $s^{\text{mon}} - s_0$  no mesmo intervalo de temperatura, para o enxofre monoclinico. Embora, a forma monoclinica não seja estável abaixo de  $T_0$ , a velocidade de transformação para a forma



**Figura 6.1:** Dados experimentais da capacidade térmica molar do enxofre obtidos por Eastman e McGavock (1937). (a) Capacidade térmica molar do enxofre na forma romboédrica e na forma monoclinica. (b) Diferença  $\Delta c_p$  entre as capacidades térmicas molares do enxofre nas formas romboédrica e monoclinica. A linha vertical indica a temperatura de transição da fase romboédrica para a fase monoclinica.

romboédrica é muito lenta, suficiente para a determinação experimental da sua capacidade térmica. Portanto a diferença de entropia  $s^{\text{mon}} - s^{\text{romb}}$  pode ser determinada por

$$s^{\text{mon}} - s^{\text{romb}} = \int_0^{T_0} \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (6.3)$$

em que  $\Delta c_p = c_p^{\text{mon}} - c_p^{\text{romb}}$  é a diferença entre as capacidades térmicas molares das duas formas do enxofre. Estamos supondo, de acordo com o postulado de Nernst, que  $s_0$  é o mesmo para as duas formas alotrópicas. A figura 6.1 mostra as capacidades térmicas bem como a diferença entre elas como função da temperatura. A integral em (6.3), feita numericamente a partir dos dados experimentais apresentados na figura 6.1, fornece o valor  $s^{\text{mon}} - s^{\text{romb}} = 0,90 \pm 0,17$  J/molK, próximo do valor obtido anteriormente.

Outro exemplo é dado pela entropia do estanho. Essa substância possui duas formas alotrópicas conhecidas como estanho branco, que é metálico e possui forma cristalina tetragonal, e estanho cinza, que é semicondutor e possui forma cristalina cúbica. O estanho cinza é estável abaixo de 13 °C e o estanho branco é estável acima dessa temperatura. Abaixo de 13 °C, o estanho branco é metaestável e se transforma em estanho cinza, fenômeno

conhecido como peste do estanho. Entretanto, a transformação é lenta o suficiente para que possam ser feitas medidas da capacidade térmica. A partir dos resultados da capacidade térmica das duas formas, obtém-se o valor 8,1 J/molK para a variação da entropia. Por outro lado, a partir do calor latente, que vale 2,28 kJ/mol, obtemos o valor 8,0 J/molK, muito próximo do valor anterior.

### Potenciais termodinâmicos

Diminuindo a temperatura de um sistema a volume constante, a energia interna também diminui. De fato, ao longo de uma isocórica, a energia é função monotônica crescente da temperatura pois  $(\partial U/\partial T)_v = C_v \geq 0$ . No limite do zero absoluto de temperatura, a energia interna se aproxima de seu menor valor, o qual postulamos que seja um valor finito. Ou seja, a energia interna possui um limite inferior que é atingido quando  $T \rightarrow 0$ , isto é,

$$U \rightarrow U_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.4)$$

O estado correspondente é denominado estado fundamental.

Tendo em vista que a energia livre de Helmholtz se relaciona com a energia interna através de  $F = U - TS$ , então no limite do zero absoluto  $F$  coincide com  $U$ , isto é,

$$F \rightarrow F_0 = U_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0, \quad (6.5)$$

pois  $S_0$  é finito.

Utilizando a relação  $(\partial H/\partial T)_p = C_p \geq 0$ , vemos que a entalpia de um sistema é monotônica crescente com a temperatura, a pressão constante. No limite do zero absoluto, a entalpia se aproxima de seu menor valor, o qual postulamos que seja finito. A entalpia possui portanto um limite inferior, que é atingido quando  $T \rightarrow 0$ , isto é,

$$H \rightarrow H_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.6)$$

Tendo em vista que a energia livre de Gibbs se relaciona com a entalpia através de  $G = H - TS$ , então no limite do zero absoluto  $G$  coincide com  $H$ , isto é,

$$G \rightarrow G_0 = H_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.7)$$

Devemos notar que, diferentemente de  $S_0$ , os potenciais termodinâmicos a temperatura zero  $U_0$ ,  $F_0$ ,  $H_0$  e  $G_0$  podem depender de outras variáveis termodinâmicas.

## 6.2 Capacidade térmica de sólidos

### Lei de Dulong-Petit

Experimentalmente, a capacidade térmica dos sólidos é medida a pressão constante e não a volume constante, pois a baixa compressibilidade dos sólidos torna difícil a manutenção do volume constante. Entretanto, a partir de  $c_p$ , podemos obter  $c_v$  usando a identidade

$$c_p = c_v + \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T}, \quad (6.8)$$

desde que sejam conhecidos o coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  e a compressibilidade  $\kappa_T$ . De qualquer modo, o segundo termo é pequeno para sólidos mas não desprezível. A tabela 6.1 mostra a capacidade térmica isobárica de diversos sólidos à temperatura ambiente. Para a maioria deles,  $c_v$ , que se obtém de (6.8), difere em geral em menos de 5 % de  $c_p$ .

De acordo com a lei de Dulong-Petit, a capacidade térmica molar de um sólido é constante e possui o mesmo valor  $3R$  para qualquer sólido. Admitimos que a lei de Dulong-Petit seja válida para a capacidade térmica molar isocórica, isto é,

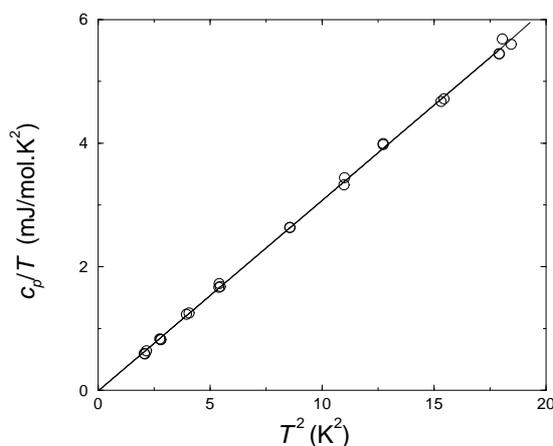
$$c_v = 3R. \quad (6.9)$$

A partir da tabela 6.1 e levando em conta que  $c_v$  seja próximo de  $c_p$ , vemos que a lei de Dulong-Petit é razoavelmente obedecida à temperatura ambiente, mas com alguns desvios significativos. Entretanto, o maior desvio da lei de Dulong-Petit não transparece na tabela 6.1, pois ele ocorre a baixas temperaturas. Nesse regime a capacidade térmica se torna pequena e se anula quando  $T \rightarrow 0$ .

Do ponto de vista microscópico, a lei de Dulong-Petit pode ser entendida se considerarmos um sólido harmônico, isto é, um sólido cuja energia potencial interatômica contenha termos até segunda ordem nos desvios dos átomos de suas posições de equilíbrio. Pode-se mostrar que tal sistema é equivalente a um conjunto de osciladores unidimensionais independentes cujas frequências de oscilação são as frequências dos modos normais de vibração do sólido. Apelando para o teorema da equipartição da energia, válida para altas temperaturas, admitimos que a energia cinética e a energia potencial de cada oscilador contribui cada uma com uma parcela igual a  $k_B T/2$  para a energia total do sólido, em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Como o número de osciladores é igual ao número de graus de

**Tabela 6.1:** Capacidade térmica isobárica de sólidos à temperatura de 25 °C e pressão de 1 kPa. A tabela mostra o calor específico  $\tilde{c}_p$  e a capacidade térmica molar  $c_p$ , além da massa molar  $M$  e da temperatura de Debye  $\Theta_D$ . Fontes: CRC e AIP.

sólido	$\tilde{c}_p$	$M$	$c_p/3R$	$\Theta_D$
	J/gK	g/mol		K
lítio	3,582	6,941	0,997	344
grafita	0,709	12,01	0,341	420
diamante	0,509	12,01	0,245	2230
alumínio	0,903	26,98	0,976	428
silício	0,705	28,09	0,793	640
sódio	1,228	22,99	1,132	158
magnésio	1,023	24,31	0,997	400
potássio	0,757	39,10	1,187	91
cálcio	0,647	40,08	1,040	230
titânio	0,523	47,87	1,005	420
cromo	0,449	52,00	0,936	630
manganês	0,479	54,94	1,055	410
ferro	0,449	55,84	1,006	467
níquel	0,444	58,69	1,045	450
cobalto	0,421	58,93	0,995	445
cobre	0,385	63,55	0,980	343
zinco	0,388	65,39	1,018	327
germânio	0,320	72,61	0,931	370
nióbio	0,265	92,91	0,986	275
prata	0,235	107,9	1,016	225
cádmio	0,232	112,4	1,043	209
estanho	0,228	118,7	1,087	199
telúrio	0,202	127,6	1,032	153
césio	0,242	132,9	1,291	38
gadolínio	0,236	157,2	1,485	195
tungstênio	0,132	183,4	0,973	400
platina	0,133	195,1	1,037	240
ouro	0,129	197,0	1,019	165
chumbo	0,129	207,2	1,068	105
bismuto	0,122	209,0	1,023	119



**Figura 6.2:** Capacidade térmica molar do KCl a baixas temperaturas obtidas experimentalmente por Keesom e Pearlman (1953).

liberdade  $3n$ , em que  $n$  é o número total de átomos do sólido, então a contribuição dos osciladores para a energia total é  $3nk_B T = 3NRT$ . Levando em conta a energia potencial dos átomos em sua posição de equilíbrio, que denotamos por  $U_0$ , então a energia molar  $u$  do sólido é

$$u = u_0 + 3RT \quad (6.10)$$

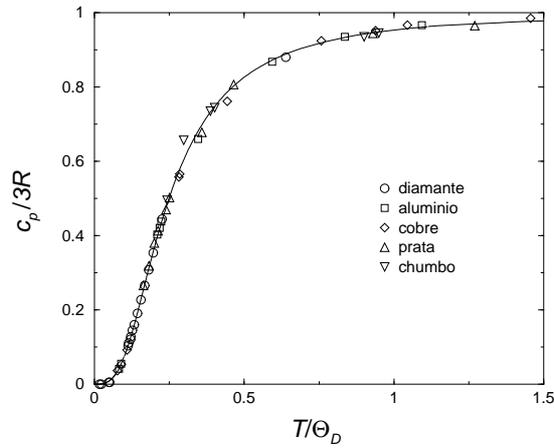
em que  $u_0 = U_0/N$  depende apenas do volume molar  $v$ . Desse resultado obtemos  $c_v = (\partial u / \partial T)_v = 3R$ , que é a lei de Dulong-Petit.

### Teoria de Debye

A baixas temperaturas, a capacidade térmica dos sólidos desvia-se apreciavelmente da lei de Dulong-Petit. De acordo com a teoria de Debye, a capacidade térmica dos sólidos se comporta, nesse regime, de acordo com a lei

$$c_v = aT^3, \quad (6.11)$$

e se anula quanto  $T \rightarrow 0$ , em conformidade com o postulado de Nernst. O mesmo comportamento vale para  $c_p$ , como veremos mais adiante, o que pode ser observado na figura 6.2, em que os dados experimentais de  $c_p/T$  para o KCl são colocados como função de  $T^2$ .



**Figura 6.3:** Capacidade térmica molar de vários sólidos obtidos experimentalmente de acordo com Debye (1912). A linha contínua corresponde à função de Debye (6.13).

A teoria de Debye fornece ainda uma interpolação entre essa lei, válida para baixas temperaturas, e a lei de Dulong-Petit. De acordo com Debye, a capacidade térmica molar isocórica de um sólido harmônico se comporta como

$$c_v = 3R C\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \quad (6.12)$$

em que  $C(x)$  é a função definida por

$$C(x) = \frac{3}{2x^3} \int_0^x \frac{\xi^4}{\cosh \xi - 1} d\xi \quad (6.13)$$

e possui as seguintes propriedades: a)  $C(x) = 1 - x^2/20$  para  $x \ll 1$  e b)  $C(x) = 4\pi^4/5x^3$  para  $x \gg 1$ . A altas temperaturas,  $T \gg \Theta_D$ , usamos a primeira propriedade para obter a lei de Dulong-Petit. A baixas temperaturas,  $T \ll \Theta_D$ , usamos a segunda propriedade para obter o resultado

$$c_v = \frac{12\pi^4 RT^3}{5\Theta_D^3}, \quad (6.14)$$

que é a lei (6.11) com

$$a = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3}. \quad (6.15)$$

O parâmetro  $\Theta_D$ , denominado temperatura de Debye, é uma característica do sólido e está relacionado com as frequências normais de vibração do sólido. Usualmente, tais frequências são afetadas pelas variações das distâncias  $R_{ij}$  entre as posições de equilíbrio dos átomos. Isso pode ser entendido se examinarmos os coeficientes dos termos quadráticos da expansão da energia potencial nos desvios dos átomos de suas posições de equilíbrio. Tais coeficientes em geral dependem de  $R_{ij}$ . Como as frequências normais são obtidas a partir dos coeficientes de segunda ordem, então elas dependem das distâncias  $R_{ij}$ . Por outro lado, as distâncias  $R_{ij}$  são proporcionais a  $v^{1/3}$ , de que se conclui que as frequências normais e portanto  $\Theta_D$ , dependem do volume molar  $v$ . Apenas num sólido harmônico ideal, em que os coeficientes de segunda ordem são independentes do volume, as frequências normais e  $\Theta_D$  são independentes do volume.

A temperatura de Debye está relacionada com a velocidade de propagação das ondas elásticas  $v_{\text{som}}$  por

$$\Theta_D = \frac{\hbar v_{\text{som}}}{k_B} \left( \frac{6\pi^2}{v} N_A \right)^{1/3}. \quad (6.16)$$

A partir da medida experimental de  $c_v$  a baixas temperaturas, obtemos o coeficiente  $a$  e a partir desse coeficiente podemos obter  $\Theta_D$  por meio de (6.15). Valores experimentais de  $\Theta_D$  para diversos sólidos obtidos dessa forma são mostrados na tabela 6.1. A temperatura de Debye obtida dessa forma pode então ser comparado com aquela obtida a partir da velocidade das ondas elásticas pelo uso da fórmula (6.16).

A teoria de Debye é válida para sólidos com interações harmônicas. Espera-se que a baixas temperatura a aproximação harmônica seja razoável, tendo em vista que os átomos executam pequenas oscilações nesse regime, de modo que a lei (6.11) é de fato obedecida a baixas temperaturas. A altas temperaturas, os termos anarmônicos das interações interatômicas se tornam importantes e desvios da teoria de Debye, nesse regime, da lei de Dulong-Petit, começam a ser observadas.

É importante notar ainda que alguns sólidos possuem temperaturas de Debye muito grande de tal forma que o regime da lei de Dulong-Petit não é alcançada à temperatura ambiente. Esse é o caso da grafita cuja temperatura de Debye é 2230 K, muito acima da temperatura ambiente. Notamos ainda que alguns sólidos se fundem antes que o regime da Lei de Dulong-Petit seja alcançado.

### Expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  dos sólidos está relacionado, como veremos a seguir, ao coeficiente de Grüneisen  $\gamma_G$ , definido por

$$\gamma_G = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln v}. \quad (6.17)$$

Para determinar  $\alpha$ , usamos a relação  $\alpha/\kappa_T = (\partial p/\partial T)_v$  e a relação de Maxwell  $(\partial p/\partial T)_v = (\partial s/\partial v)_T$  para escrever

$$\alpha = \kappa_T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T. \quad (6.18)$$

A entropia é obtida integrando a expressão  $(\partial s/\partial T)_v = c_v/T$ . Usando a equação (6.12), obtemos

$$s = s_0 + 3R \int_0^T C\left(\frac{\Theta_D}{T'}\right) \frac{dT'}{T'}, \quad (6.19)$$

em que  $s_0$  é a entropia à temperatura zero. Em seguida derivamos essa expressão com respeito a  $v$ , lembrando que  $\Theta_D$  depende de  $v$ . Obtemos então a seguinte relação

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = -3RC\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \frac{1}{\Theta_D} \frac{d\Theta_D}{dv} = -c_v \frac{d \ln \Theta_D}{dv}, \quad (6.20)$$

em que levamos em conta que, pelo postulado de Nernst,  $s_0$  é independente de  $v$ . Utilizando a definição do coeficiente de Grüneisen, segue-se a expressão

$$\alpha = \frac{c_v}{v} \kappa_T \gamma_G. \quad (6.21)$$

Vale notar que, para um sólido harmônico ideal,  $\gamma_G = 0$ , pois  $\Theta_D$  é independente do volume, de modo que  $\alpha = 0$  e portanto  $c_p = c_v$ .

Supondo que a compressibilidade  $\kappa_T$  dependa fracamente da temperatura e lembrando que  $\gamma_G$  é independente de  $T$ , podemos concluir que a razão  $\alpha/c_v$  é independente da temperatura, ou seja, que  $\alpha$  possui o mesmo comportamento que  $c_v$ . Portanto, no regime em que a lei de Dulong-Petit é válida,  $\alpha$  é constante. Nesse regime, a relação (6.8) implica que a capacidade térmica molar isobárica  $c_p$  possui uma correção proporcional a

temperatura. No regime de baixas temperaturas,  $\alpha$  deve ter o comportamento

$$\alpha = bT^3. \quad (6.22)$$

Esse resultado em conjunto com a relação (6.8) implicam que a diferença entre  $c_p$  e  $c_v$  a baixas temperaturas é da ordem de  $T^7$ , o que justifica dizer que  $c_p$  possui o mesmo comportamento que  $c_v$  nesse regime.

## Metais

Os metais são caracterizados pela condução elétrica, resultado da mobilidade dos elétrons de valência dos átomos. Tais elétrons contribuem para a capacidade térmica do sólido, somando-se à capacidade térmica da rede cristalina descrita pela teoria de Debye. Admitindo que os elétrons livres se comportem como um gás ideal, deveríamos esperar uma contribuição eletrônica igual a  $3R/2$  para a capacidade térmica molar, pelo menos para altas temperaturas, valor que é metade da contribuição da rede cristalina. Entretanto, os metais à temperatura ambiente não mostram nenhuma discrepância na capacidade térmica, quando comparado com os isolantes, que poderia ser atribuída aos elétrons.

De acordo com Sommerfeld, a capacidade térmica eletrônica se comporta linearmente com a temperatura de acordo com

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{\Theta_F}, \quad (6.23)$$

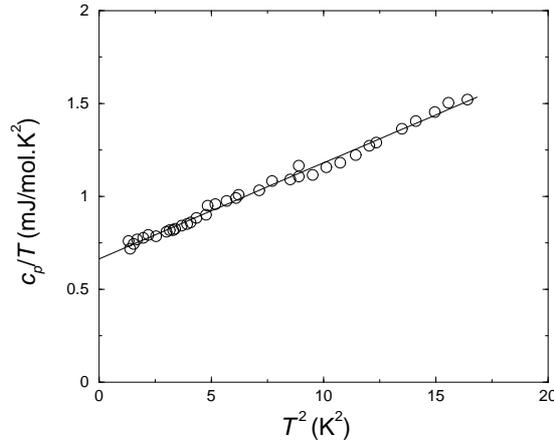
em que  $\Theta_F$  é a temperatura de Fermi dada por

$$\Theta_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left( \frac{3\pi^2}{v} n_e \right)^{2/3} \quad (6.24)$$

em que  $m$  é a massa do elétron e  $n_e$  é o número de elétrons por mol.

O resultado (6.23) é válido para baixas temperaturas, mais precisamente para temperaturas muito menores do que a temperatura de Fermi. Entretanto, tendo em vista que a temperatura de Fermi dos metais é superior a  $10^4$  K, podemos usar o resultado (6.23) para a temperatura ambiente e concluir que a contribuição eletrônica à capacidade térmica é desprezível se comparado com a contribuição da rede cristalina.

Para observar experimentalmente a contribuição eletrônica devemos considerar temperaturas muito menores do que a temperatura de Debye,



**Figura 6.4:** Capacidade térmica molar do cobre a baixas temperaturas obtidas experimentalmente por Corak et al (1955). A linha reta ajustada sobre os dados é descrita por  $c_p/T = 0.665 + 0.0516T^2$ .

pois nesse caso as duas contribuições terão a mesma ordem de grandeza. Assim, nesse regime, o comportamento da capacidade térmica de metais é dado por

$$c_v = \gamma T + aT^3, \quad (6.25)$$

em que a constante  $\gamma$  é dada por

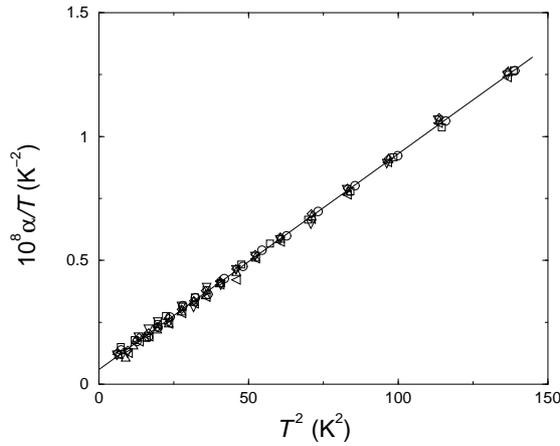
$$\gamma = \frac{\pi^2 R}{2\Theta_F}. \quad (6.26)$$

É conveniente, pois, apresentar os dados experimentais da capacidade térmica molar num gráfico de  $c_v/T$  versus  $T^2$ , como aquele apresentado na figura 6.4 para o cobre a baixas temperaturas.

Para determinar o coeficiente de expansão térmica de metais, partimos da energia livre de Helmholtz molar  $f$  dos elétrons livres, dada, de acordo com Sommerfeld, por

$$f = \frac{3}{5}R\Theta_F - \frac{\pi^2 RT^2}{4\Theta_F}. \quad (6.27)$$

A pressão eletrônica  $p = -\partial f/\partial v$  se obtém de  $f$  lembrando que  $\Theta_F$  depende de  $v$ . Utilizando o resultado (6.24) e tendo em vista que  $n_e$  é constante,



**Figura 6.5:** Coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  do cobre a baixas temperaturas obtidas experimentalmente por White e Collins (1972). A linha reta ajustada sobre os dados é descrita por  $10^{10}\alpha/T = 6,0 + 0,87T^2$ .

então  $d\Theta_F/dv = (-2/3)(\Theta_F/v)$  e obtemos

$$p = \frac{2R\Theta_F}{5v} + \frac{\pi^2 RT^2}{6v\Theta_F}. \quad (6.28)$$

A compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  se obtém dessa equação por meio de  $1/\kappa_T = -v(\partial p/\partial v)_T$ . O termo dominante em (6.28) nos dá o resultado

$$\kappa_T = \frac{3v}{2R\Theta_F}. \quad (6.29)$$

Utilizando a identidade  $\alpha/\kappa_T = (\partial p/\partial T)_v$  e o resultado (6.29), obtemos a partir de (6.28) o seguinte resultado para o coeficiente de expansão térmica de metais

$$\alpha = \frac{\pi^2 T}{2\Theta_F^2}, \quad (6.30)$$

ou seja,  $\alpha$  depende linearmente da temperatura. Portanto, o coeficiente de expansão térmica eletrônico possui comportamento semelhante à capacidade térmica eletrônica e além disso  $\alpha/c_v = 1/R\Theta_F$ .

O coeficiente de expansão térmica de um metal a baixas temperaturas possui ainda a contribuição correspondente à rede cristalina, que é proporcional a  $T^3$ . Portanto,  $\alpha$  possui comportamento semelhante à capacidade térmica, isto é,

$$\alpha = \delta T + bT^3, \quad (6.31)$$

em que a primeira e a segunda parcelas são as contribuições eletrônica e da rede cristalina, respectivamente. A figura 6.5 mostra tal comportamento para o cobre a baixas temperaturas.

### 6.3 Postulado de Planck

#### Entropia

De acordo com o postulado de Nernst, a entropia molar  $s$  de um sistema se aproxima de um determinado valor finito  $s_0$  no limite  $T \rightarrow 0$  e que, além disso,  $s_0$  é independente das variáveis termodinâmicas, ou seja, uma constante. Poderíamos imaginar essa constante como uma característica da substância e, portanto, distinto para cada substância. Entretanto, Planck postula que  $s_0$  tenha o mesmo valor para qualquer substância em equilíbrio termodinâmico atribuindo então o valor zero à entropia do zero absoluto. Portanto, o postulado de Nernst acrescido do postulado de Planck, que denominamos princípio de Nernst-Planck ou terceira lei da termodinâmica, nos diz que

$$s(T) \rightarrow 0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0, \quad (6.32)$$

para qualquer substância em equilíbrio termodinâmico.

Para verificar o postulado de Planck devemos definir um estado de referência cuja entropia  $s_R$  seja conhecida. Em seguida, determinamos a diferença de entropia  $\Delta s$  entre o estado de referência e o estado fundamental. Sendo a entropia do estado fundamental nula então devemos ter  $s_R = \Delta s$ . Em geral, o estado de referência é considerado como sendo um gás a altas temperaturas e baixas densidades, de tal forma que ele possa ser considerado um gás ideal. Vamos inicialmente examinar como determinar  $\Delta s$ . Posteriormente, examinamos a entropia do estado de referência.

Considere por simplicidade um processo isobárico que leve um sistema, composto por uma substância pura, de um estado a uma temperatura suficientemente baixa até o estado de referência. Nesse processo o sistema sofre a transição de sólido para líquido, de líquido para gás, além de possíveis

**Tabela 6.2:** Entropia do xenônio de acordo com dados experimentais obtidos por Clusius e Riccoboni (1937) à pressão constante de 1 atm.

estado	intervalo em $T$	$\Delta s$
	K	J/molK
sólido	$0 \rightarrow 161,3$	62,4
fusão	161,3	14,2
líquido	$161,3 \rightarrow 165,13$	3,8
ebulição	165,13	76,4
correção		0,6
sólido $\rightarrow$ vapor	$0 \rightarrow 165,13$	157,4
Sackur-Tetrode	165,13	157,3

transições entre distintos estados cristalinos. Em cada transição, que ocorre a uma temperatura bem definida, o sistema ganha uma entropia que é igual ao calor latente dividido pela temperatura de transição. A partir dos dados experimentais da capacidade térmica  $c_p$  e dos calores latentes  $q_i$  de cada transição, a diferença de entropia  $\Delta s$  entre o estado de referência e o estado fundamental é determinada por

$$\Delta s = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \sum_i \frac{q_i}{T_i}, \quad (6.33)$$

em que  $T_i$  são as temperaturas de transição.

A tabela 6.2 mostra os valores das diversas parcelas da entropia do xenônio, obtidos a partir de dados experimentais da capacidade térmica do xenônio sólido e líquido, sob pressão constante de 1 atm, e do calores latentes de fusão e de ebulição. Sob pressão de 1 atm o xenônio sofre uma transição do sólido para líquido à temperatura de 161,3 K e do líquido para gás à temperatura de 165,13 K. O calor latente de fusão vale 2,293 kJ/mol e o calor latente de ebulição é igual a 12,62 kJ/mol. Entre 0 K e 10 K a entropia é estimada a partir da lei de Debye supondo  $\Theta_D = 55$  K. De acordo com a tabela 6.2, a diferença de entropia entre o xenônio no estado de vapor, sob pressão de 1 atm e à temperatura de ebulição, e o xenônio sólido, à temperatura zero, vale  $\Delta s = 157,4$  J/molK.

### Gases ideais

No regime de baixas densidades, a distância média entre as moléculas de um gás é suficientemente grande para que a interação entre elas possa ser desprezada. Dessa forma, nesse regime, o gás obedece à equação de estado de gás ideal  $pv = RT$  e a energia interna  $u$  depende apenas da temperatura. Como consequência,  $c_v = (\partial u / \partial T)_v$  depende apenas da temperatura e a relação entre o  $c_p$  e  $c_v$  é simplesmente  $c_p = c_v + R$  pois  $c_p = (\partial h / \partial T)_p$  e  $h = u + pv = u + RT$ .

Sendo desprezível a interação entre moléculas, é suficiente considerar o movimento das moléculas isoladamente. O movimento de uma molécula é composta pela translação, rotação e vibração e outros movimentos que não serão considerados aqui. O movimento de translação é sempre independente dos outros. A rotação e a vibração das moléculas, em geral, são movimentos interdependentes. Entretanto, a separação em movimentos independentes constitui uma boa aproximação. Dessa forma, admitimos que os potenciais termodinâmicos de um gás ideal sejam iguais à soma de três parcelas correspondentes aos três movimentos. A capacidade térmica isocórica será portanto uma soma de três parcelas

$$c_v = c_{\text{trans}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}}. \quad (6.34)$$

Analogamente, a entropia será a soma de três parcelas

$$s = s_{\text{trans}} + s_{\text{rot}} + s_{\text{vib}}. \quad (6.35)$$

Admitimos que cada tipo de movimento seja caracterizado por um determinado valor da energia abaixo do qual o movimento se torna congelado e os graus de liberdade correspondentes suprimidos. Dessa forma, introduzimos as energias características de cada movimento, que denotamos por  $\epsilon_{\text{trans}}$ ,  $\epsilon_{\text{rot}}$  e  $\epsilon_{\text{vib}}$ . É conveniente definir as temperaturas características  $\Theta_t = \epsilon_{\text{trans}}/k_B$ ,  $\Theta_r = \epsilon_{\text{rot}}/k_B$  e  $\Theta_v = \epsilon_{\text{vib}}/k_B$ . Estendendo o princípio de Nernst-Planck para cada tipo de movimento, concluímos que a capacidade térmica e a entropia associadas a um determinado tipo de movimento se anula para temperaturas muito abaixo da temperatura característica correspondente.

Em geral, as temperaturas características são tais que

$$\Theta_t \ll \Theta_r \ll \Theta_v. \quad (6.36)$$

A tabela 6.3 mostra valores das temperaturas características de rotação e vibração de alguns gases. Portanto, a medida que a temperatura do gás for decrescendo, os modos vibracionais, rotacionais e translacionais vão sendo suprimidos sucessivamente nesse ordem. Isso pode ser visto na figura 5.3, onde apresentamos as capacidades térmicas molares a pressão constante de diversos gases. Entretanto, devemos ressaltar que os gases em geral se condensam muito antes que o regime em que  $T < \Theta_t$  seja atingido. Equivalentemente, podemos dizer que os gases usualmente são encontrados no regime  $T \gg \Theta_t$ .

Para determinar a energia característica da translação  $\Theta_t$ , utilizamos a relação  $p = h/\lambda$  entre o momento  $p$  da molécula e seu comprimento de onda de de Broglie  $\lambda$ , em que  $h$  é a constante de Planck. A energia cinética correspondente vale  $p^2/2m = h^2/2m\lambda^2$ . A menor energia, que identificamos como  $\epsilon_{\text{trans}}$ , é dada pelo maior valor de  $\lambda$  que consideramos ser igual à distância entre moléculas do gás, isto é,  $\lambda = (\bar{v})^{1/3}$ , em que  $\bar{v}$  é o volume por molécula. Ou seja  $\epsilon_{\text{trans}} = h^2/2m(\bar{v})^{2/3}$  e portanto

$$\Theta_t = \frac{h^2}{2m(\bar{v})^{2/3}k_B}. \quad (6.37)$$

Essa temperatura pode ser estimada para os gases supondo uma distância intermolecular da ordem de  $10^{-8}$  m. Para hélio, o mais leve dos gases, obtemos o resultado  $\Theta_t = 2,4$  mK. Para outros gases a temperatura característica é menor ainda.

### Fórmula de Sackur-Tetrode

A parte translacional da capacidade térmica molar de um gás ideal vale  $c_v = (3/2)R$ , pois cada molécula possui três graus de liberdade translacional. Se o gás ideal for monoatômico essa é a única contribuição à capacidade térmica. Utilizando a relação  $(\partial s/\partial T)_v = c_v/T = 3R/2T$  e tendo em vista que  $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v = R/v$ , alcançamos a seguinte expressão para a entropia molar translacional de um gás ideal

$$s = R\left\{\frac{3}{2} \ln T + \ln \bar{v} + a\right\}, \quad (6.38)$$

em que  $\bar{v} = v/N_A$  é o volume por molécula,  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $a$  é uma constante, independente de  $T$  e  $v$ .

**Tabela 6.3:** Temperaturas características de rotação e vibração das moléculas de diversos gases, em K. Os índices <sup>d</sup> e <sup>t</sup> indicam degenerescências dupla e tripla, respectivamente. Fonte: LB.

gás	$\Theta_{r,1}$	$\Theta_{r,2}$	$\Theta_{r,3}$	$\Theta_{v,1}$	$\Theta_{v,2}$	$\Theta_{v,3}$	$\Theta_{v,4}$
H <sub>2</sub>	85,3			5995			
D <sub>2</sub>	43,0			4300			
O <sub>2</sub>	2,11			2238			
F <sub>2</sub>	1,27			1283			
Cl <sub>2</sub>	0,36			801			
N <sub>2</sub>	2,92			3352			
HCl	15,3			4160			
CO	2,82			3081			
NO	2,45			2701			
CO <sub>2</sub>	0,57			961 <sup>d</sup>	1924	3379	
CS <sub>2</sub>	0,15			571 <sup>d</sup>	943	2190	
HCN	2,16			1024 <sup>d</sup>	3002	4765	
N <sub>2</sub> O	0,62			847 <sup>d</sup>	1851	3198	
H <sub>2</sub> S	6,84	10,23	15,05	1777	3753	3861	
SO <sub>2</sub>	3,04	0,47	0,41	755	1647	1918	
H <sub>2</sub> O	39,4	21,0	13,7	2293	5259	5401	
NO <sub>2</sub>	11,6	0,63	0,60	1079	1901	2324	
NH <sub>3</sub>	14,5	14,5	9,34	1365	2344 <sup>d</sup>	4794	4911 <sup>d</sup>
CH <sub>4</sub>	7,41	7,41	7,41	1877 <sup>t</sup>	2186 <sup>d</sup>	4190	4343 <sup>t</sup>

A constante  $a$  deve depender apenas das características do gás relativamente à sua energia cinética de translação. Nesse sentido, a constante  $a$  depende tão somente da massa das moléculas do gás, que é o parâmetro associado à energia cinética de translação. Sackur admite que  $a$  dependa da massa  $m$  das moléculas do gás de acordo com

$$a = \frac{3}{2} \ln m + b, \quad (6.39)$$

em que  $b$  é uma constante universal. Essa constante, determinada por Tetrode por meio da teoria semi-clássica vale

$$b = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} + \frac{5}{2}, \quad (6.40)$$

em que  $h$  é a constante de Planck.

A substituição desses resultados em (6.38) resulta na fórmula de Sackur-Tetrode

$$s = R \left\{ \ln \bar{v} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + \frac{5}{2} \right\}, \quad (6.41)$$

a qual nos permite a determinação da entropia absoluta de translação dos gases ideais. A fórmula de Sackur-Tetrode pode também ser escrita na forma

$$s = R \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{\Theta_t} + \frac{3}{2} \ln \pi + \frac{5}{2} \right\}, \quad (6.42)$$

lembrando que  $\Theta_t$  depende de  $\bar{v}$ .

A determinação da entropia por meio da fórmula de Sackur-Tetrode nos permite verificar o postulado de Planck para substâncias que se tornam gases ideais monoatômicos a altas temperaturas. Para isso basta comparar  $s$ , obtido pela fórmula de Sackur-Tetrode, com  $\Delta s$  obtido pela equação (6.33). Como exemplo, determinamos a entropia do vapor de xenônio quando em equilíbrio com seu líquido, à pressão de 1 atm. A fórmula (6.41) fornece o seguinte valor para a entropia absoluta,  $s = 157,3$  J/moK, valor que deve ser comparado com aquele obtido pela equação (6.33), mostrado na tabela 6.2.

Notamos que um gás ideal de moléculas diatômicas ou poliatômicas pode se comportar como um gás de moléculas monoatômicas, isto é, como um gás que possua apenas graus de liberdade de translação, desde que ele possa ser encontrado no regime em que  $T \ll \Theta_r$ . Entretanto, os gases diatômicos e poliatômicos em geral são encontrados no regime oposto, em

que  $T \gg \Theta_r$ . Uma exceção importante é o hidrogênio, que continua no estado gasoso mesmo abaixo da temperatura característica de rotação  $\Theta_r = 85,3$  K. Nesse regime, a capacidade térmica molar  $c_v$  do  $H_2$  se aproxima do valor  $(3/2)R$ , correspondente a um gás monoatômico, como se vê na figura 5.3.

### Modos rotacionais

Para temperaturas muito maiores do que  $\Theta_r$ , a capacidade térmica molar de gases compostos por moléculas diatômicas ou por moléculas poliatômicas lineares é dado por

$$c_{\text{rot}} = R, \quad (6.43)$$

pois tais moléculas possuem apenas dois graus de liberdade rotacionais. A entropia de rotação possui, portanto, a forma

$$s_{\text{rot}} = R\left\{\frac{1}{2} \ln T + a'\right\}, \quad (6.44)$$

em que  $a'$  é uma constante. Essa constante deve depender das características do gás quanto ao movimento de rotação. Nesse sentido, a constante  $a'$  deve depender do momento de inércia  $I$  da molécula linear, que é o parâmetro associado à rotação.

Um cálculo semi-clássico nos conduz à seguinte expressão

$$s_{\text{rot}} = R\left\{\ln \frac{T}{\Theta_r} - \ln \sigma + 1\right\}, \quad (6.45)$$

em que  $\Theta_r$  é a temperatura característica de rotação e é dada por

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}. \quad (6.46)$$

O parâmetro  $\sigma$  está relacionado com as simetrias da molécula. Para moléculas diatômicas compostas por átomos distintos  $\sigma = 1$  e, para átomos iguais  $\sigma = 2$ . Para moléculas poliatômicas assimétricas, como o  $N_2O$  (NNO),  $\sigma = 1$  e para moléculas poliatômicas simétricas, como o  $CO_2$  (OCO),  $\sigma = 2$ .

Para moléculas poliatômicas não colineares, o número de graus de liberdade rotacionais é três, de modo que a parte rotacional da capacidade térmica molar vale

$$c_{\text{rot}} = \frac{3}{2}R. \quad (6.47)$$

A entropia correspondente é dada por

$$s_{\text{rot}} = R \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{\Theta_r} - \ln \sigma + \frac{1}{2} \ln \pi + \frac{3}{2} \right\}, \quad (6.48)$$

em que

$$\Theta_r = (\Theta_{r,1} \Theta_{r,2} \Theta_{r,3})^{1/3}. \quad (6.49)$$

As temperaturas características  $\Theta_{r,i}$  estão relacionadas com os três momentos de inércia principais da molécula  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  por meio de

$$\Theta_{r,i} = \frac{\hbar^2}{2I_i k_B}. \quad (6.50)$$

Temperaturas características dos modos rotacionais de várias moléculas são apresentadas na tabela 6.3. O parâmetro  $\sigma$  está relacionado com as simetrias da molécula. Para o  $\text{H}_2\text{O}$  (triângulo isósceles),  $\sigma = 2$ ; para o  $\text{NH}_3$  (pirâmide de base triangular),  $\sigma = 3$ ; e para o  $\text{CH}_4$  (tetraedro),  $\sigma = 12$ . Ressaltamos que as fórmulas para a entropia e capacidade térmica são válidas para temperaturas muito superiores às temperaturas características de rotação.

### Modos vibracionais

A parte vibracional da entropia e da capacidade térmica podem ser determinadas admitindo que as oscilações sejam harmônicas. Para um gás de moléculas diatômicas, a entropia vibracional é dada por

$$s_{\text{vib}} = R \left\{ \frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_v/T}) \right\}, \quad (6.51)$$

e a capacidade térmica vibracional é dada por

$$c_{\text{vib}} = R \frac{\Theta_v^2}{T^2} \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2}. \quad (6.52)$$

em que a temperatura característica  $\Theta_v$  está relacionada com a frequência  $\nu$  do único modo de vibração da molécula diatômica por

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k_B}. \quad (6.53)$$

**Tabela 6.4:** Entropia da água a partir de dados experimentais da capacidade térmica apresentados na figura 6.6 e dos calores latentes de fusão e ebulição.

estado	intervalo em $T$	$\Delta s$
	K	J/molK
gelo	0 $\rightarrow$ 273,15	38,05
fusão do gelo	273,15	22,00
água	273,15 $\rightarrow$ 373,15	23,49
ebulição da água	373,15	108,96
gelo $\rightarrow$ vapor	0 $\rightarrow$ 373,15	192,50

O resultado (6.52) foi obtido originalmente por Einstein para a capacidade térmica de sólidos supondo que todos os átomos tivessem a mesma frequência de oscilação.

Moléculas poliatômicas em geral possuem vários modos normais de vibração, cada um associado a uma frequência natural. A entropia e a capacidade térmica vibracionais dos gases poliatômicos são determinados de forma semelhante ao do gás diatômico. A cada modo normal de oscilação da molécula, adicionamos à entropia uma parcela igual a (6.51) e, à capacidade térmica, uma parcela igual a (6.52). A parcela correspondente ao modo normal de frequência  $\nu_i$  deve conter a temperatura característica

$$\Theta_{v,i} = \frac{h\nu_i}{k_B}. \quad (6.54)$$

Temperaturas características dos modos vibracionais de várias moléculas são mostrados na tabela 6.3.

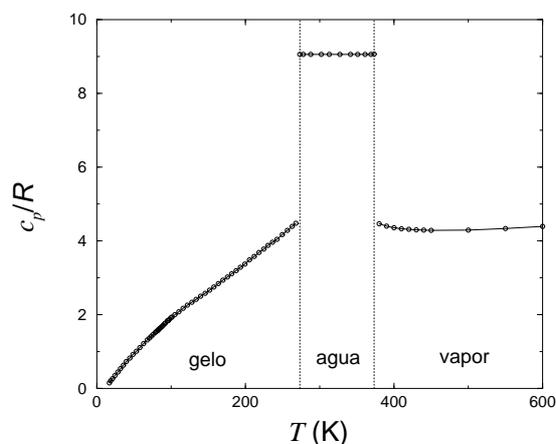
No regime em que  $T \gg \Theta_v$ , as parcelas da entropia e da capacidade térmica correspondentes a cada modo normal valem

$$s_{\text{vib}} = R \left\{ \ln \frac{T}{\Theta_v} + 1 \right\} \quad (6.55)$$

e

$$c_{\text{vib}} = R, \quad (6.56)$$

respectivamente. Ressaltamos, entretanto, que esse regime nunca é atingido, pois em geral as moléculas poliatômicas se decompõem muito antes que isso aconteça.



**Figura 6.6:** Capacidade térmica molar isobárica  $c_p$  da água nos três estados à pressão de 1 atm. As linhas pontilhadas indicam a transição a 273,15 K do gelo para a água e a 373,15 K da água para o vapor d'água. Os resultados para o gelo foram obtidos experimentalmente por Giauque e Stout (1936).

### Entropia residual do gelo

À pressão de 1 atm, a água se congela a 0 °C tornando-se um sólido cristalino, que denominamos gelo. Uma maneira de determinar a entropia absoluta  $s_0$  do gelo à temperatura zero consiste em calcular a diferença de entropia  $\Delta s$  entre o estado à temperatura zero e um estado de referência, que escolhemos como sendo o vapor d'água em coexistência com a água, à pressão de 1 atm, que ocorre à temperatura de 373,15 K. A tabela 6.4 mostra as variações na entropia do gelo e da água, obtidos a partir dos dados experimentais da capacidade térmica, apresentados na figura 6.6.

A integral de  $c_p/T$  para o gelo nos dá 38,05 J/molK e para o líquido, 23,49 J/molK. O calor latente de fusão do gelo é igual a 6,006 kJ/mol, de modo que a entropia na transição do gelo para água cresce de 22,00 J/molK. O calor latente de ebulição da água é igual a 40,660 kJ/mol, de modo que a entropia na transição da água para o vapor d'água cresce de 108,96 J/molK. Portanto, a diferença entre a entropia molar do gelo a 0 K e a do vapor d'água à pressão de 1 atm vale  $\Delta s = 192,50$  J/molK, desde que nenhuma outra transição exista além das duas mencionadas.

A entropia molar  $s_R$  do estado de referência, que admitimos ser um gás ideal, é determinado a partir das fórmulas para a entropia translacional, rotacional e vibracional. A entropia translacional dá o resultado  $s_{\text{trans}} = 149,33$ . Para determinar a entropia rotacional utilizamos as temperaturas características rotacionais do  $\text{H}_2\text{O}$  encontrados na tabela 6.3. Obtemos o seguinte resultado  $s_{\text{rot}} = 46,50$  J/molK. A contribuição dos modos vibracionais para a entropia é pequena. A partir dos dados da tabela 6.3 obtemos o valor  $s_{\text{vib}} = 0,12$  J/molK. Portanto, a entropia do vapor d'água vale  $s_R = 195,95$  J/molK.

A partir dos valores obtidos acima, vemos que o gelo possui uma entropia residual  $s_0 = s_R - \Delta s = 3,45$  J/molK, em aparente contradição com o princípio de Nernst-Planck. A contradição desaparece se admitirmos, por exemplo, que a baixas temperaturas o gelo se encontre num estado metaestável. De fato, nesse regime observa-se experimentalmente uma outra fase sólida mais estável, denominada gelo XI, cuja estrutura cristalina é distinta do gelo ordinário. A transição entre o gelo ordinário, denominado gelo I, e o gelo XI ocorre a 72 K, com decréscimo na entropia.

Pauling considera que as pontes de hidrogênio existentes na estrutura do gelo ordinário possuem papel fundamental na explicação da entropia residual. As pontes de hidrogênio ligam átomos de oxigênio pertencentes a moléculas distintas. O hidrogênio por sua vez pode ser encontrado próximo a um ou outro oxigênio, ou seja, em uma entre duas posições possíveis. Como o número de pontes de hidrogênio é igual a duas vezes o número  $n$  de moléculas então o número de estados microscópicos  $W = w^n$  seria tal que  $w = 4$ . Entretanto, esse valor está super estimado, pois cada íon de oxigênio deve ter apenas dois íons de hidrogênio em sua vizinhança. Levando em conta essa restrição, vemos que, dos 16 arranjos possíveis dos íons de hidrogênio ao redor de um íon de oxigênio, apenas 6 são realizáveis, o que nos leva ao resultado de Pauling  $w = 4(6/16) = 3/2$ . Utilizando a interpretação estatística da entropia,  $S = k_B \ln W$ , esse cálculo aproximado resulta na seguinte entropia residual molar  $s_0/R = \ln(3/2)$ , ou seja,  $s_0 = 3,371$  J/molK. Uma contagem correta dos estados microscópicos nos leva ao resultado obtido por Nagle,  $w = 1,5069$ , ou seja,  $s_0 = 3,409$  J/molK, em pleno acordo com o valor observado,  $s_0 = 3,45 \pm 0,20$  J/molK, levando em conta os erros experimentais.

Ressaltamos, finalmente, que o gelo XI, contrariamente ao gelo ordinário, possui estrutura cristalina tal que os íons de hidrogênio se encontram ordenados, possuindo portanto entropia nula em  $T = 0$ .

**Tabela 6.5:** Entropia do nitrogênio de acordo com dados experimentais obtidos por Giauque e Clayton (1933) à pressão constante de 1 atm.

estado	intervalo em $T$	$\Delta s$
	K	J/molK
sólido II	0 → 35,61	27,1
transição II→I	35,61	6,4
sólido I	35,61 → 63,14	23,4
fusão	63,14	11,4
líquido	63,14 → 77,32	11,4
ebulição	77,32	72,1
sólido II → vapor	0 → 77,32	151,8

## Exercícios

1. A baixas temperaturas, a energia livre de Helmholtz molar  $f(T, v)$  de um sólido é dada por

$$f = -aT^4v + bv(\ln v + c).$$

Determine  $s$ ,  $p$ ,  $u$ ,  $c_v$ ,  $c_p$ ,  $\kappa_T$ ,  $\kappa_s$  e  $\alpha$ . Mostre que essas grandezas se comportam de acordo com o princípio de Nernst-Planck.

2. A baixas temperaturas, a capacidade térmica molar a volume constante de um sólido se comporta como  $c_v = avT^3$ . Determine a entropia molar e a grandeza  $\gamma = (\partial p / \partial T)_v$ . Mostre que a razão  $c_v / \gamma$  independe da temperatura. Resolva o mesmo problema para o caso em que  $c_v = av^{2/3}T$ .

3. De acordo com a teoria de Debye, a energia livre molar  $f$  de um sólido é dada por

$$f = u_0 + 3RT \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) - RTD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

em que  $D(x)$  é a função de Debye definida por

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

Mostrar que a energia molar  $u$  é dada por  $u = u_0 + 3RTD(\Theta_D/T)$ . Obter, a partir desse resultado, a expressão (6.12) para a capacidade térmica molar  $c_v$ . Determinar o comportamento de  $f$ ,  $u$  e  $c_v$  no regime de altas e baixas temperaturas.

4. Demonstrar a relação de Slater

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

a partir da relação entre  $v_{\text{som}}$  e o módulo de elasticidade volumétrica  $B_S$ .

5. Determine a entropia absoluta molar  $s$  do vapor de nitrogênio, à pressão de 1 atm à temperatura de ebulição  $T_e$ . Compare com a variação da entropia molar  $\Delta s$  entre o nitrogênio sólido a  $T = 0$  K e o vapor de nitrogênio a  $T = T_e$ , obtida por calorimetria e apresentada na tabela 6.5. Notar que o nitrogênio sólido sofre uma transição de fase estrutural além das transições usuais sólido-líquido e líquido-vapor.

## Referências

1. A. Einstein, Ann. Physik **22**, 180 (1907).
2. O. Sackur, Ann. Physik **36**, 958 (1911).
3. H. Tetrode, Ann. Physik **38**, 434 (1912).
4. P. Debye, Ann. Physik **39**, 789 (1912).
5. A. Sommerfeld, Z. Physik **47**, 1 (1928).
6. W. F. Giauque and J. O. Clayton, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4875 (1933).
7. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
8. W. F. Giauque and J. W. Stout, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1144 (1936).
9. E. D. Eastman and W. C. McGavock, J. Am. Chem. Soc. **59**, 145 (1937).
10. K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. B **38**, 81 (1937).
11. P. H. Keesom and N. Pearlman, Phys. Rev. **91**, 1354 (1953).
12. W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite, and A. Wexler, Phys. Rev. **98**, 1699 (1955).
13. J. F. Nagle, J. Math. Phys. **7**, 1484 (1966).
14. G. K. White and J. G. Collins, J. Low Temp. Phys. **7**, 43 (1972).