

edição anterior pareça ter sido reduzida, o material restante é discutido do ponto de vista da estatística no Capítulo 12.

A dedução das funções distribuição para os vários tipos de estatística é completamente diferente das edições anteriores. Níveis discretos de energia são admitidos de início. O número de microestados pertencentes a cada macroestado é calculado pelo modo convencional para as estatísticas de Bose-Einstein, Fermi-Dirac e Maxwell-Boltzmann. Mostra-se que a entropia é proporcional ao logaritmo natural do número total de microestados disponíveis para o sistema e não ao número de microestados no macroestado mais provável. A distribuição de partículas nos níveis de energia é determinada sem o uso dos multiplicadores de Lagrange e da aproximação de Stirling, calculando a variação no número total de microestados, quando em um particular nível de energia é removida do sistema. O logaritmo desta variação é proporcional à variação na entropia do sistema.

Foi introduzida somente a função partição de uma só partícula e usada para deduzir as propriedades termodinâmicas de sistemas. O assunto abrangido é muito semelhante ao do texto anterior, com a diferença de ser inteiramente baseado em níveis discretos. O capítulo sobre flutuações foi omitido.

O número de problemas ao fim de cada capítulo foi aumentado. Alguns dos problemas se tornariam tediosos se não tivéssemos acesso a uma pequena calculadora. O Sistema Internacional (SI) foi adotado em todo o texto. Assim, as unidades são as do sistema MKS e são escritas, por exemplo, $J \text{ quilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para o calor específico.

A parte sobre termodinâmica clássica pode ser usada para um curso de um trimestre. Para um curso de um semestre podem ser acrescentados os capítulos sobre teoria cinética ou sobre termodinâmica estatística, mas provavelmente não ambos, a não ser que somente a estatística clássica seja discutida, o que poderá ser feito usando os capítulos sobre a estatística de Bose-Einstein e tomando o limite em que $g_i \gg N_i$.

Agradecemos os comentários úteis dos revisores do manuscrito, especialmente L. S. Lerner e C. F. Hooper, que também deram à parte do manuscrito um teste prático. Um de nós (GLS) deseja agradecer a seus colegas de Rensselaer por muitas discussões úteis. J. Aitken resolveu todos os problemas e verificou as respostas. Phyllis Kallenburg rebateu pacientemente muitas partes do manuscrito com muita correção e bom humor. O encorajamento de nossas esposas e a tolerância de nossas crianças ajudaram consideravelmente este empreendimento. Críticas de professores e estudantes serão bem acolhidas.

F.W.S.
G.L.S.

Norwich, Vermont
Troy, New York
Outubro de 1974

Índice

1 Conceitos Fundamentais, 1

- 1.1 Alcance e objetivos da termodinâmica, 2
- 1.2 Sistemas termodinâmicos, 3
- 1.3 Estado de um sistema. Propriedades, 3
- 1.4 Pressão, 4
- 1.5 Equilíbrio térmico e temperatura. A lei zero, 4
- 1.6 Temperatura empírica e temperatura termodinâmica, 6
- 1.7 A escala prática internacional de temperatura, 13
- 1.8 Equilíbrio termodinâmico, 14
- 1.9 Processos, 15

2 Equações de Estado, 20

- 2.1 Equações de estado, 21
- 2.2 Equação de estado de um gás ideal, 21
- 2.3 Superfície P - v - T para um gás ideal, 22
- 2.4 Equações de estado de gases reais, 24
- 2.5 Superfícies P - v - T para substâncias reais, 27
- 2.6 Equações de estado de sistemas diversos dos sistemas P - v - T , 35
- 2.7 Derivadas parciais. Expansibilidade e compressibilidade, 37
- 2.8 Constantes críticas de um gás de van der Waals, 43
- 2.9 Relações entre derivadas parciais, 45
- 2.10 Diferenciais exatas, 47

3 A Primeira Lei da Termodinâmica, 55

- 3.1 Introdução, 56
- 3.2 Trabalho em uma variação de volume, 56
- 3.3 Outras formas de trabalho, 59
- 3.4 O trabalho depende da trajetória, 62
- 3.5 Trabalho da configuração e trabalho dissipativo, 63
- 3.6 A primeira lei da termodinâmica, 65
- 3.7 Energia interna, 66
- 3.8 Fluxo de calor, 67
- 3.9 O fluxo de calor depende da trajetória, 69
- 3.10 O equivalente mecânico do calor, 69

- 3.11 Capacidade térmica, 71
 - 3.12 Calor de transformação. Entalpia, 74
 - 3.13 Forma geral da primeira lei, 77
 - 3.14 Equação de energia do escoamento estacionário, 78
- 4 Algumas Consequências da Primeira Lei, 87
- 4.1 A equação da energia, 88
 - 4.2 T e v como variáveis independentes, 88
 - 4.3 T e P como variáveis independentes, 90
 - 4.4 P e v como variáveis independentes, 91
 - 4.5 A experiência de Gay-Lussac-Joule e a experiência de Joule-Thomson, 92
 - 4.6 Processos adiabáticos reversíveis, 98
 - 4.7 O ciclo de Carnot, 100
 - 4.8 A máquina térmica e o refrigerador, 102
- 5 Entropia e a Segunda Lei de Termodinâmica, 110
- 5.1 A segunda lei de termodinâmica, 111
 - 5.2 Temperatura termodinâmica, 112
 - 5.3 Entropia, 116
 - 5.4 Cálculo de variações de entropia em processos reversíveis, 118
 - 5.5 Diagramas temperatura-entropia, 120
 - 5.6 Variações de entropia em processos irreversíveis, 120
 - 5.7 O princípio de aumento da entropia, 123
 - 5.8 Os enunciados de Clausius e de Kelvin-Planck da segunda lei, 125
- 6 Primeira e Segunda Leis Combinadas, 133
- 6.1 Introdução, 134
 - 6.2 T e v como variáveis independentes, 135
 - 6.3 T e P como variáveis independentes, 139
 - 6.4 P e v como variáveis independentes, 140
 - 6.5 As equações Tds , 141
 - 6.6 Propriedades de uma substância pura, 143
 - 6.7 Propriedades de um gás ideal, 145
 - 6.8 Propriedades de um gás de van der Waals, 146
 - 6.9 Propriedades de um líquido ou sólido sob pressão hidrostática, 148
 - 6.10 As experiências de Joule e Joule-Thomson, 150
 - 6.11 Temperatura empírica e temperatura termodinâmica, 151
 - 6.12 Sistemas com diversas variáveis. Princípio de Carathéodory, 154
- 7 Potenciais Termodinâmicos, 161
- 7.1 A função de Helmholtz e a função de Gibbs, 162
 - 7.2 Potenciais termodinâmicos, 165
 - 7.3 As relações de Maxwell, 169
 - 7.4 Equilíbrio estável e equilíbrio instável, 170
 - 7.5 Mudanças de fase, 173
 - 7.6 A equação de Clausius-Clapeyron, 176
 - 7.7 A terceira lei da termodinâmica, 178
- 8 Aplicações da Termodinâmica a Sistemas Simples, 187
- 8.1 Potencial químico, 188
 - 8.2 Equilíbrio de fases e a regra das fases, 192
- 8.3 Dependência da pressão de vapor para com a pressão total, 197
 - 8.4 Tensão superficial, 199
 - 8.5 Pressão de vapor de uma gota líquida, 202
 - 8.6 A célula voltaica reversível, 203
 - 8.7 Radiação de corpo negro, 206
 - 8.8 Termodinâmica do magnetismo, 208
 - 8.9 Aplicações à engenharia, 213
- 9 Teoria Cinética, 227
- 9.1 Introdução, 228
 - 9.2 Hipóteses básicas, 228
 - 9.3 Fluxo molecular, 231
 - 9.4 Equação de estado de um gás ideal, 235
 - 9.5 Colisões contra uma parede móvel, 239
 - 9.6 O princípio de equipartição da energia, 241
 - 9.7 Teoria clássica do calor específico, 243
 - 9.8 Calor específico de um sólido, 246
- 10 Forças Intermoleculares. Fenômenos de Transporte, 250
- 10.1 Forças intermoleculares, 251
 - 10.2 A equação de van der Waals de estado, 251
 - 10.3 Seção de choque. Livre caminho médio, 253
 - 10.4 Coeficiente de viscosidade, 260
 - 10.5 Condutividade térmica, 265
 - 10.6 Difusão, 266
 - 10.7 Sumário, 268
- 11 Termodinâmica Estatística, 272
- 11.1 Introdução, 273
 - 11.2 Estados de energia e níveis de energia, 273
 - 11.3 Macroestados e microestados, 278
 - 11.4 Probabilidade termodinâmica, 280
 - 11.5 A estatística de Bose-Einstein, 282
 - 11.6 A estatística de Fermi-Dirac, 287
 - 11.7 A estatística de Maxwell-Boltzmann, 289
 - 11.8 A interpretação estatística da entropia, 291
 - 11.9 A função distribuição de Bose-Einstein, 295
 - 11.10 A função distribuição de Fermi-Dirac, 300
 - 11.11 A função distribuição clássica, 301
 - 11.12 Comparação de funções distribuição para partículas indistinguíveis, 301
 - 11.13 A função distribuição de Maxwell-Boltzmann, 302
 - 11.14 A função partição, 304
 - 11.15 Propriedades termodinâmicas de um sistema, 305
- 12 Aplicações da Estatística aos Gases, 316
- 12.1 O gás ideal monoatômico, 317
 - 12.2 A distribuição de velocidades moleculares, 321
 - 12.3 Verificação experimental da distribuição de velocidades escalares de Maxwell-Boltzmann. Feixes de moléculas, 328
 - 12.4 Gás ideal em um campo gravitacional, 331
 - 12.5 O princípio de equipartição da energia, 336
 - 12.6 O oscilador linear quantizado, 337
 - 12.7 Calor específico de um gás diatômico, 342

- 13 Aplicações da Estatística Quântica a Outros Sistemas, 348
- 13.1 A teoria de Einstein do calor específico de um sólido, 349
 - 13.2 A teoria de Debye de calor específico de um sólido, 350
 - 13.3 Radiação de corpo negro, 357
 - 13.4 Paramagnetismo, 360
 - 13.5 Temperaturas negativas, 366
 - 13.6 O gás de elétrons, 368

APÊNDICE

- A Derivadas selecionadas de uma coletânea condensada de fórmulas termodinâmicas por P. W. Bridgman, 378
- B O método de Lagrange dos multiplicadores indeterminados, 380
- C Propriedades de fatoriais, 383
- D Uma dedução alternativa das funções distribuição, 386
- E Energia potencial magnética, 391

Respostas dos Problemas, 393

Índice Alfabético, 400

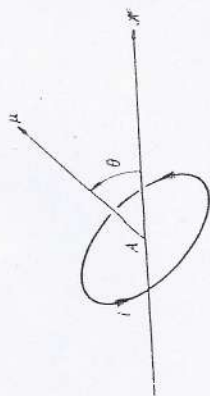


Fig. E-1 Um íon magnético de momento magnético μ é equivalente a uma pequena espiral de corrente.

referência. Quando θ é maior que 90° , $\cos \theta$ é negativo e ϵ_μ é positiva. Seja $\Delta \mathcal{H}_\theta$ o número de íons atômicos, cujos momentos fazem ângulos com o campo entre θ e $\theta + \Delta \theta$. Cada um destes tem uma componente de momento na direção do campo de $\mu \cos \theta$, e o momento devido a esta componente é

$$\Delta M = \Delta \mathcal{H}_\theta \mu \cos \theta.$$

O momento total M do cristal todo é

$$M = \sum \Delta \mathcal{H}_\theta \mu \cos \theta.$$

Da mesma forma, a energia potencial total E_p do cristal é

$$E_p = - \sum \Delta \mathcal{H}_\theta \mu \mathcal{H} \cos \theta.$$

Das duas equações precedentes, segue-se que,

$$E_p = - \mathcal{H} M. \quad (\text{E-5})$$

Respostas dos Problemas

Capítulo 1

- 1.1 (a) não; (d) sim.
 1.2 (a) extensiva; (d) intensiva.
 1.3 (a) 10^4 kg m^{-3} ; (b) $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$; (c) $18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ quilomol}^{-1}$; (d) $1,29 \text{ kg m}^{-3}$, $0,775 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, $22,4 \text{ m}^3 \text{ quilomol}^{-1}$.
 1.4 Em torno de 100 Torr.
 1.5 (b) $1,01 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$.
 1.6 (a) 4.
 1.7 (c) decresce.
 1.8 153 K, 185 K, 193 K, 197 K.
 1.9 (a) 328 K; (b) 6,84 cm; (c) não.
 1.10 (a) $a = 1,55 \times 10^{-3}$, $b = -115$; (b) 112 graus (c) 5,97 cm.
 1.11 (a) 73,3; (b) 26,7 graus.
 1.12 (a) 672; (b) 180 graus.
 1.13 (a) $A = 3,66 \times 10^{-4} \text{ atm K}^{-1}$, $B = 321 \text{ graus}$, $C = 3,66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; (b) 130 graus; (c) 0,12 atm; (d) $-\infty$.

1.14 (a)

| $t(^{\circ}\text{C})$ | -100 | 0 | 200 | 400 | 500 |
|-----------------------|------|---|-----|-----|-----|
| $\theta(\text{mV})$ | -60 | 0 | 60 | 40 | 0 |

(b) $a = 2,5 \text{ graus m V}^{-1}$, $b = 0$;

(c) $t^*(\text{graus})$

| $t(^{\circ}\text{C})$ | -100 | 0 | 200 | 400 | 500 |
|-----------------------|------|---|-----|-----|-----|
| $t^*(\text{graus})$ | -150 | 0 | 150 | 100 | 0 |

- 1.15 (a) $-195,80^{\circ}\text{C}$; (b) $139,23 \text{ R}$; (c) $-320,449^{\circ}\text{F}$.
 1.16 (a) $14,20 \text{ kelvins}$; (b) $14,20 \text{ graus C}$; (c) $25,36 \text{ rankines}$; (d) $25,56 \text{ graus F}$.
 1.17 (a) não; (b) sim.
 1.21 (a) processo reversível isobárico; (b) processo isotérmico quase estático; (c) compressão (adiabática) irreversível; (d) processo isocórico irreversível; (e) processo isotérmico reversível; (f) processo adiabático irreversível.

Capítulo 2

- 2.2 (a) $5,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ quilomol}^{-1}$; (b) 8,8 quilomoles; (c) 5,3 quilomoles.
 2.3 (a) $A = P/RT$; (c) 800 K.
 2.4 (a) 0,25 m; (b) 500 Torr.
 2.5 (a) 456 K.
 2.6 0,18 m.
 2.7 8,66d.
 2.9 (a) 300 K; (b) $6,24 \text{ m}^3 \text{ quilomol}^{-1}$; (c) 750 K, 120 K; (d) 10 m^3 ; (e) 8 kg.
 2.10 (a) 0,308 quilomoles; (b) 9,86 kg; (c) $3,96 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$; (d) 0,277 quilomoles.
 2.11 (a) 1 m^3 ; (b) 150 K; (c) 200 K, 0,67 m^3 ; (d) 225 K, 0,75 m^3 .
 2.13 (b) 0,06, 0,22, 0,51.
 2.14 (a) $4,87 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$; (b) $5,10 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$; (c) $8,31 \times 10^3$ e $8,70 \times 10^3 \text{ J quilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
 2.19 $6,5 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$.
 2.23 (a) $\beta = (v - b)/vT$, $\kappa = (v - b)^2/RTv$.
 2.25 $v = v_0 \exp(aT/P)$, $a/b = 1/3$.
 2.26 (a) $L_0\alpha$; (b) $L_0(YA)^{-1}$; (c) $-\Delta\mathcal{F}/\alpha YA$.

2.27 (a) $2,88 \times 10^5 \text{ N}$; (b) 6 m.2.29 (a) $0,031 \text{ m}^3 \text{ quilomol}^{-1}$; (b) $0,042 \text{ m}^3 \text{ quilomol}^{-1}$.

2.30 (b) 0,270.

2.32 $[v - b]/(RT + a) + a/v^2$; (b) $RT(v - b) - a$; (c) $\exp(-a/(RT)(v - b)^{-1})$; (d) $5,2 \times 10^{-3}$.2.33 (a) $R(v - b)$; (b) $R(v - b)$; (c) $-3,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ K}^{-1}$; (d) $5,2 \times 10^{-3}$.2.35 (b) $10^{-12} (6,4 + 3,3 \times 10^{-12} T) \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$; (c) $-3,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ K}^{-1}$; (d) $5,2 \times 10^{-3}$.

Capítulo 3

3.1 $1,69 \times 10^3 \text{ J}$.3.2 $1,91 \times 10^3 \text{ J}$.3.3 $-3nRT/8$.3.4 $2,03 \text{ J}$.3.5 $1,13 \text{ J}$.3.6 (b) Trabalho sobre o gás: (c) $8,15 \times 10^4 \text{ J}$; (d) $0,434 \text{ J}$; (e) $0,4 \text{ m}^3$; (f) $1,44 \times 10^{-6} \text{ m}^3$.3.7 (a) $W = RT \ln [(v_2 - b)/(v_1 - b)] + a[(1/v_2) - (1/v_1)]$; (b) $4,26 \times 10^4 \text{ J}$; (c) $4,3 \times 10^4 \text{ J}$.3.8 (b) $d'W = nR dT + nRT dP/P$; (c) $W = -L_0 \alpha (T_2 - T_1)$; (d) $W = -L_0 \alpha (T_2 - T_1)$.3.9 (a) $d'W = -\mathcal{F} L_0 dT$; (b) $W = -\mathcal{F} L_0 \alpha (T_2 - T_1)$; (c) $W = -\mathcal{F} L_0 \alpha (T_2 - T_1)$.3.10 (a) $d'W = -C_e \mathcal{R} dT/T + C_e \mathcal{R} dT/T^2$; (b) $W = -C_e \mathcal{R} \ln(T_2/T_1)$; (c) $W = -C_e \mathcal{R} \ln(T_2/T_1)$.3.11 $-3(C_e \mathcal{R} T_1^2/T_2^2 - \mathcal{R})$.3.13 $-3(C_e \mathcal{R} T_1^2/T_2^2 - \mathcal{R})$.3.14 (a) $-3,11 \times 10^4 \text{ J}$; (b) $-4,32 \times 10^4 \text{ J}$; (c) 150 K ; (d) $1,25 \times 10^4 \text{ N m}^{-1}$.3.16 $W_a = 0$; $W_b = 11,2 \times 10^4 \text{ J}$; $W_c = -8,08 \times 10^4 \text{ J}$; $W_{\text{aba}} = 3,12 \times 10^4 \text{ J}$.3.17 (a) $6 \times 10^4 \text{ J}$; (b) sentido dos ponteiros do relógio.3.18 (a) $2,51 \times 10^{-4} \text{ J}$; (b) sentido contrário aos ponteiros do relógio.3.19 $C_e \mathcal{R} T_1$.3.22 $2,8 \times 10^4 \text{ J}$.3.26 (a) 60 J; (b) 70 J são liberados; (c) $Q_{a-d} = 50 \text{ J}$; $Q_{b-d} = 10 \text{ J}$.3.27 (a) $\Delta U_{a-b} = Q_{a-b} = 100 \text{ J}$; $\Delta U_{b-c} = 900 \text{ J}$; $-\Delta U_{c-a} = 1.000 \text{ J}$; $W_{a-b} = Q_{c-a} = 0$.3.28 (a) $Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}} = -500 \text{ J}$.3.29 (a) $Q = nR(T_2 - T_1) + b(T_2^{-1} - T_1^{-1})$; (b) $\epsilon_p = a + b(T_2^{-1} + T_1^{-1}) - c(T_2/T_1)$; (c) $Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}} = -500 \text{ J}$.

3.30 (a) 118 J; (b) 124 J; (c) 118 J.

3.31 (a) $C = \mathcal{R} dT/dT$.3.32 (b) $1,39 \times 10^4 \text{ J}$.3.33 (a) $1,24 \times 10^4 \text{ J}$; (b) 4.000 J ; (c) $1,16 \times 10^4 \text{ J}$.3.35 (a) $-5,35 \times 10^4 \text{ J}$; (b) $W_c = -5,25 \times 10^4 \text{ J}$; (c) $W_d = -0,98 \times 10^4 \text{ J}$.3.36 (a) $-3,6 \times 10^4 \text{ J kg}^{-1}$; (b) $-4,22 \times 10^4 \text{ J kg}^{-1}$.

Capítulo 4

4.2 (a) a.

4.3 (b) $5/3(T_2 + T_1)$.4.4 (a) $a = 24,0 \text{ J quilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $b = 6,9 \times 10^{-3} \text{ J quilomol}^{-1} \text{ K}^{-2}$; (b) $2,03 \times 10^4 \text{ J quilomol}^{-1}$.4.7 (a) 27×10^3 ; $4,02 \times 10^{-3}$; (b) $5/2R$; (c) 0,60; (d) quase todo.4.8 (b) $a + R$.4.11 (a) $q_{a-b} = 19 RT_1/2$; $q_{a-d} = 17 RT_1/2$; $q_{a-b} = 9 RT_1$; (b) $3 R$.4.16 $\Delta T = (2n_1 n_2 - n_1^2 - n_2^2) a / (c_p V(n_1 + n_2))$.4.18 (a) $a/(c_p v)$; (b) $c_p T - 2a/v - RT \ln(v - b)$; (c) $[2a(v - b)]^2 / c_p [RT \ln(v - b) - 2a(v - b)]$.4.21 (a) $nc_p T/2$; (b) $3T/2$; (c) $5,25 T_0$; (d) $4,75 nc_p T_0$.

4.22 885 K.

4.23 (a) $W_T = -3,46 \times 10^4 \text{ J}$; $W_S = -2,5 \times 10^4 \text{ J}$; (b) $W_T = -3,46 \times 10^4 \text{ J}$; $W_S = -4,43 \times 10^4 \text{ J}$.

4.25 (b)

| Processo | $\Delta T(\text{K})$ | $\Delta V(\text{m}^3)$ | $\Delta P(\text{atm})$ | $W(\text{J})$ | $Q(\text{J})$ |
|--------------------|----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| $T = \text{const}$ | 0 | 22,4 | -0,5 | $1,57 \times 10^6$ | $1,57 \times 10^6$ |
| $P = \text{const}$ | 273 | 44,8 | 0 | $2,27 \times 10^6$ | $5,68 \times 10^6$ |
| $V = \text{const}$ | -438 | 0 | -0,401 | 0 | $-5,45 \times 10^6$ |
| $Q = 0$ | 165 | -67,2 | 0,901 | $-2,04 \times 10^6$ | 0 |
| Ciclo | 0 | 0 | 0 | $1,8 \times 10^6$ | $1,8 \times 10^6$ |

| Processo | $\Delta U(\text{J})$ | $\Delta H(\text{J})$ |
|--------------------|----------------------|----------------------|
| $T = \text{const}$ | 0 | 0 |
| $P = \text{const}$ | $3,41 \times 10^6$ | $5,68 \times 10^6$ |
| $V = \text{const}$ | $-5,45 \times 10^6$ | $-9,09 \times 10^6$ |
| $Q = 0$ | $2,04 \times 10^6$ | $3,41 \times 10^6$ |
| Ciclo | 0 | 0 |

4.26 (a) $T(v - b)^{c_v/R} = \text{constante}$; (b) $(P + a/v^2)(v - b)^{c_v/R} = \text{constante}$; (c) 300 e 400 calorias.

4.30 (a) 900 calorias; (b) 1.600 calorias; (c) 300 e 400 calorias.

4.31 (b) diminuir T_1 .4.32 $\gamma = T_2/T_1$.

4.33 73 K, 230 K.

4.34 (a) 0,25; 3; (b) 0,167, 5.

4.36 (a) $2,34 \times 10^4 \text{ watts}$; (b) 5,5; (c) $1,52 \times 10^4 \text{ J}$; (d) $6,06 \times 10^7 \text{ J}$.

4.37 13,6.

4.38 3,1 watts, cerca de 0,3%

Capítulo 5

5.1 83,3 K e 166,6 K.

5.3 (a) $12,2 \text{ J K}^{-1}$; (b) $6,06 \times 10^3 \text{ J K}^{-1}$.5.4 (a) $Q_{a-b} = 2,192 \text{ J}$; $Q_{b-c} = 10,966 \text{ J}$; $Q_{c-d} = -6,576 \text{ J}$; $Q_{a-d} = -5,480 \text{ J}$; (b) $0,996 \times 10^5 \text{ N m}^{-1}$; (c) $S_{a-b} = 5,54 \text{ J K}^{-1}$; $S_{b-c} = 11,0 \text{ J K}^{-1}$; $S_{c-d} = -5,54 \text{ J K}^{-1}$; $S_{a-d} = -11,0 \text{ J K}^{-1}$.5.5 (a) 0; (b) 0,167 J K⁻¹.5.6 293 J K⁻¹.5.7 (a) 1.200 J absorvidos a 300 K, 200 J liberados a 200 K; (b) -3 J K^{-1} ; -1 J K^{-1} ; 4 J K^{-1} ; (c) 0.5.8 (a) 777 J K^{-1} ; (b) -777 J K^{-1} .5.9 (a) $0,171 \text{ J K}^{-1}$; (b) $-0,171 \text{ J K}^{-1}$.5.10 (a) $\ln(T_2/T_1) + b m(T_2 - T_1)$; (b) $2,47 \times 10^4 \text{ J quilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.5.13 (a) máquina; (b) 250R J; $-100R \text{ J}$; (c) 0,6; (d) 0,667.

5.15

| $\Delta S_{\text{corpo}}(\text{J K}^{-1})$ | $\Delta S_{\text{res}}(\text{J K}^{-1})$ | $\Delta S_{\text{univ}}(\text{J K}^{-1})$ |
|--|--|---|
| (a) 6,93 | -5,0 | 1,93 |
| (b) 11,0 | -6,67 | 4,33 |
| (c) -6,93 | 20,0 | 13,1 |

| Processo | $V_e(\text{m}^3)$ | $T_f(\text{K})$ | $W(\text{J})$ | $Q(\text{J})$ | $\Delta U(\text{J})$ |
|----------|-------------------|-----------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| a | 32 | 400 | $6,73 \times 10^6$ | $6,73 \times 10^6$ | 0 |
| b | 13,9 | 174 | $2,74 \times 10^6$ | 0 | $-2,74 \times 10^6$ |
| c | 32 | 400 | 0 | 0 | 0 |

- 5.16 (a) $\Delta S_{\text{res}} = 1.300 \text{ J K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{res}} = -1.120 \text{ J K}^{-1}$, $\Delta S_u = 180 \text{ J K}^{-1}$; (b) $\Delta S_{\text{res}} = 1.300 \text{ J K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{res}} = -1.210 \text{ J K}^{-1}$, $S_u = 90 \text{ J K}^{-1}$.
 5.17 290 K, 190 J K⁻¹.
 5.20 (c) T_f da parte (b).
 5.22 $-0.555 RT_1 \leq w_g \leq 0$, $0 \leq \Delta r \leq 0.555 RT_1$, $0 \leq \Delta S \leq 0.693 R$.
 5.27 Não.

Capítulo 6

- 6.1 (a) $P_{\text{KO}} - T_{\text{Bo}}$; (c) 0.
 6.2 (a) 3.360 J quilomol⁻¹ K⁻¹; (b) 0.135.
 6.3 (a) R ; (b) $R \ln v/v_0$.
 6.4 (a) $\Delta S = 3 \alpha V T + 1/2 \int P dV + \text{constante}$; (c) $\propto T$.
 6.7 (a) $-(T_B - 1)/\kappa$; (c) 0.
 6.17 5,68 J K⁻¹.
 6.18 (b) $(c_p + R)(T - T_0) + h_0 c_p T - T_0 + b(T - T_0) - R \ln P/P_0 + s_0 h = a(T - T_0) + b(T^2 - T_0^2)/2 + u_0$.
 6.19 (a) $a + bT - R$; (b) $s = a \ln(T/T_0) + b(T - T_0)/T_0^2 + u_0$.
 6.20 (a) $3.73 \times 10^4 \text{ J}$; (b) $1.15 \times 10^4 \text{ J K}^{-1}$; (d) 0.394 K.
 6.22 (a) -4.61 kg^{-1} ; (b) -155 J kg^{-1} ; (d) 0.394 K.
 6.25 (a) -0.22 K ; (b) 0; (c) -3.5 K .
 6.26 (a) -253 J ; (b) -253 J ; (c) -91 J .
 6.28 (a) $\eta = 0$, $\mu = -b/c_p$; (b) $\eta = -b/c_v$, $\mu = 0$.
 6.29 -2.1 K .
 6.30 (a) $\Delta T = 0$, $\Delta s = 1.91 \times 10^4 \text{ J quilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; (b) $\Delta T = -146 \text{ K}$, $\Delta s = 6.1 \times 10^4 \text{ J quilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
 6.32 19.3 atm.
 6.33 (a) 0.02 K atm⁻¹; (b) 0.098 K atm⁻¹; (c) -0.27 K , 12.3 K.
 6.34 35.3 K.
 6.38 $(\partial V/\partial M)_{S,T} = MV/C_d R$.

Capítulo 7

- 7.6 (a) $P(v + A) = RT$, $s = -R \ln(P/P_0) + A \cdot P$; (b) $h = P(A \cdot T - A)$, $u = T(A \cdot P - R)$, $f = RT \ln(P/P_0) - 1$; (c) $c_p = PA \cdot T$, $c_v = 2A \cdot P + A \cdot TP - \frac{R}{P^2 A^2} - R$; (d) $\kappa = \frac{R}{P(RT - AP)}$.
 $(R - A \cdot P)/(RT - AP)$; (e) $\mu = (A - A \cdot T)/PA \cdot T$.
 7.22 (b) -10^4 J , -50 J K^{-1} , $-1.5 \times 10^4 \text{ J}$, $-1.48 \times 10^4 \text{ J}$, -800 J , 3.6 J K^{-1} .
 7.23 (a) $-1.35 \times 10^7 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^{-1}$; (b) 268 atm; (c) $1.31 \times 10^9 \text{ N m}^{-2} \text{ K}^{-1}$; (d) 24.6 atm.
 7.25 (a) 200 K, 1.01 atm; (b) $l_{10} = 0.492 \text{ J quilomol}^{-1}$, $l_{20} = 0.328 \text{ J quilomol}^{-1}$, $l_{10} = 0.164 \text{ J quilomol}^{-1}$.
 7.27 (a) -0.15 K .

Capítulo 8

- 8.1 (a) $(n_1 + n_2)/R \ln 2$.
 8.2 (a) $1/6$, $1/3$, $1/2$; (b) $1/3$, $2/3$, 1 atm; (c) $-1.5 + 10^7 \text{ J}$; (d) $+5 \times 10^4 \text{ J K}^{-1}$.
 8.5 (a) 2; P e T .
 8.6 (c) K não é função de P e $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$.
 8.7 2.
 8.8 (a) $A - T$, % Cd; $B - T$; $C - T$, % Cd; $D - 0$; $E - T$, % Cd; (c) $k = 22.000 \text{ K kg quilomol}^{-1}$.
 8.10 (a) $1.28 \times 10^{-4} \text{ Torr}$; (b) 76.3 atm.
 8.12 (a) 0.146 J m⁻²; (b) $\lambda = 0.085 \text{ J m}^{-2}$, $c_A = 6.82 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $s = 2.28 \times 10^{-4} \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; (c) 2.5 K.
 8.13 (a) $d\sigma(A_2 - A_1)$; (b) $\lambda(A_2 - A_1)$.
 8.15 (a) $c_p - c_l = l\alpha T/v$, $\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)$, $\kappa = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)$; (b) $c_p/c_l = \lambda/\kappa$.
 8.17 (a) $4.2 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-1}$; (b) 12.6 J; (c) 20.3 J; (d) -7.7 J .
 8.18 (a) $\Delta G = -20.3 \text{ J}$, $\Delta H = -7.74 \text{ J}$.
 8.19 $-228 \times 10^6 \text{ J}$.
 8.20 (b) $\Delta u_3 (V_2 - V_1)$; (c) $4/3 u(V_2 - V_1)$.
 8.22 (a) 378 K; (b) 2.04×10^{-4} e $5.14 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-2}$.
 8.24 (a) $b \cdot 80T$.
 8.25 (a) -0.815 J ; (b) -1.63 J , 0 , -0.815 J ; (c) 100 Oe; (d) 7.93×10^4 .
 8.28 (g) $8.00 \times 10^4 \text{ J}$; (h) $-2.02 \times 10^4 \text{ J}$, -3.96 ; (i) $5.98 \times 10^4 \text{ J}$; (j) 0.300; (k) $5.48 \times 10^4 \text{ J}$.

0.275.

- 8.29 (a) 220 Btu lb m⁻¹; (b) 70 Btu lb m⁻¹.
 8.30 (c) $c = 8.7$.

Capítulo 9

- 9.1 (a) 3.2×10^{19} moléculas; (b) 3.2×10^{19} moléculas.
 9.2 3.300 Å.
 9.3 (a) 6.9×10^{-4} ; (b) o mesmo que (a).
 9.4 (a) 1.7×10^{-3} ; (b) 2.8×10^{-3} .
 9.5 (a) 0.01; (b) 1.7×10^{-7} , 2.8×10^{-3} ; (c) 1.64×10^{18} moléculas m⁻² s⁻¹.
 9.6 (a) 20 m s⁻¹, 20 m s⁻¹; (b) 12.5 m s⁻¹, 14.6 m s⁻¹; (c) 10 m s⁻¹, 12.2 m s⁻¹; (d) 10 m s⁻¹.
 9.7 (c) $2 u_0/3$; (d) 0.707 u_0 .
 9.8 (b) 3.4×10^{20} moléculas m⁻² s⁻¹; (c) 4.5×10^{24} moléculas m⁻² s⁻¹.
 9.10 Força por unidade de comprimento = $n^2 m v^2/2$.
 9.11 (a) 1.360 m s⁻¹; (b) 2.400 K; (c) 0.31 eV.
 9.12 (a) 2.9×10^{23} impactos s⁻¹; (b) 120 m.
 9.13 (a) 7.2; (b) 1.22×10^{-3} atm.
 9.14 (a) 2×10^{19} moléculas cm⁻²; (b) 3.3×10^{23} impactos s⁻¹; (c) o mesmo que (b); (d) a energia é cerca de 0.1 do calor de vaporização por molécula.
 9.15 (a) $9.4 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; (b) quase o mesmo.
 9.16 2.77 V/Å.
 9.17 (a) 10^{17} moléculas; (b) $1.6 \times 10^{-3} \text{ Torr}$.
 9.18 $P_f = P_0/2 [1 + \exp(-E_d/2V)]$.
 9.20 (b) $u_{\text{res}} \propto P^{1/2}$.
 9.21 (a) 3 de transição, 3 de rotação e 2(3N - 6) de vibração; (b) 9R, 1.11.
 9.23 (a) $1.5 \times 10^3 \text{ J}$; (b) $1.36 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$.

Capítulo 10

- 10.3 (a) $3.2 \times 10^{-18} \text{ m}^2$; (b) $5.2 \times 10^{-14} \text{ m}$; (c) $9.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.
 10.4 $l \propto P^{-1}$, $z \propto P$.
 10.5 (a) $5 \times 10^{-10} \text{ m}$; (b) $7.9 \times 10^{-18} \text{ m}^2$; (c) $7.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$; (d) $7.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$; (e) 0.45; (f) 0.88 $\times 10^{-4} \text{ m}$; (g) $1.3 \times 10^{-6} \text{ m}$.
 10.6 $4.4 \times 10^{-3} \text{ s}$.
 10.7 (a) 3.2; (b) 0.05.
 10.8 (a) 3.7×10^4 ; (b) 1.35×10^4 ; (c) 1.8×10^4 ; (d) 1.8×10^4 ; (e) 7.4×10^4 ; (f) 1.5×10^4 ; (g) = 0.
 10.9 (a) 6; (b) 6; (c) 6.
 10.10 $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}$.
 10.11 (a) 10 cm; (b) 61 μA .
 10.12 (a) $4.9 \times 10^{-10} \text{ m}$; (b) 160; (c) 2.7 m s^{-1} ; (d) 160; (e) 48.
 10.13 (a) $7.2 \times 10^{-14} \text{ s}$; (b) $7.78 \times 10^{-4} \text{ m}$, 34 distâncias atômicas; (c) 0.2; (d) 632 s.
 10.15 4×10^{-4} .
 10.16 (a) $\eta/\sqrt{T_{\text{média}}} = 9.6 = 10^{-7} \text{ N s m}^{-2} \text{ K}^{-1/2}$; (b) $4.2 \times 10^{-10} \text{ m}$; (c) $2.8 \times 10^{-10} \text{ m}$, $2.1 \times 10^{-10} \text{ m}$.
 10.17 (a) $\lambda \propto T^{1/2}$; (b) $0.058 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
 10.18 (a) $2.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $1.03 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; (b) $D \propto T^{1/2} \eta^{1/2} P^{-1}$.
 10.19 (a) -1.22×10^4 (moléculas m⁻²) m⁻¹; (b) $(2.32 \times 10^{23} + 4.75 \times 10^{14})$ moléculas s⁻¹; (c) $(2.32 \times 10^{23} - 4.75 \times 10^{14})$ moléculas s⁻¹; (d) 9.50×10^{14} moléculas s⁻¹, $0.70 \mu\text{g s}^{-1}$.
 10.20 (a) $1.26 \times 10^{-4} \text{ N s m}^{-2}$; (b) $0.98 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; (c) $9.1 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Capítulo 11

- 11.3 10^4 .
 11.4 (b) 45, 50, 120, 75, 60, 100.
 11.5 (a) 5; (b) 5, 4, 3, 2, 1; (c) 16, 32, 24, 8, 4; (d) 15, 84.
 11.6 (a) 6.55×10^4 ; (b) 1.52×10^4 ; (c) 21.
 11.8 (b) 2.427; (c) 3.68, 1.79, 0.838, 0.394, 0.189, 0.078, 0.035; (d) 7.00.
 11.9 (a) 14 macroestados; (d) 2.584, 1.585, 0.877, 0.483, 0.250, 0.135, 0.058, 0.027.
 11.10 (b) 6; (c) 36.
 11.12 (a) 8 macroestados; (d) 2.278, 1.722, 1.056, 0.667, 0.222, 0.056.
 11.13 (d) 2.500, 1.591, 0.955, 0.530, 0.265, 0.114, 0.0378, 0.0075.
 11.14 (a) $8V$, $= 8N$; $= 1$; (b) 5.55×10^{14} , 4.13×10^{13} .
 11.15 (a) 729; (b) 60; (c) 64; (d) 126.

| | Macroestados | | | | | |
|-------------|--------------|-------|--------|-----|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 11.16 W_k | | | | | | |
| B-E | 45 | 50 | 120 | 75 | 60 | 100 |
| F-D | 0 | 0 | 60 | 0 | 12 | 6 |
| M-B | 4.500 | 2.400 | 10.800 | 400 | 3.840 | 4.320 |

| j | 4 | 3 | 2 | 1 |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| B-E | 0,744 | 1,333 | 2,100 | 0,822 |
| F-D | 0,769 | 1,385 | 1,923 | 0,923 |
| M-B | 0,861 | 1,362 | 1,694 | 1,083 |

- 11.17 0,423 k_B ; 0,797 k_B ; 0,539 k_B .
 11.18 (b) 0,395 k_B .
 11.19 (b) 3; (c) 195; (d) 2,923; 1,385; 0,462; 0,231; (f) $-2,06 k_B$.
 11.21 (b) 12; (c) 2,75; 1,50; 0,75; (e) $-1,81 k_B$.
 11.27 (b) 8,505; (c) 2,86; 1,43; 0,571; 0,143; (d) $-3,4 k_B$.
 11.29 (a) 4×10^{-3} eV; 6,51 k_B ; (b) 127 K; (c) $2 + \exp(-23,2/T)$; (d) 4×10^{-3} eV; 4,43 k_B ; 14,4 K; $1 + 2 \exp(-23,2/T)$.
 11.34 (a) $1 + \exp(-e/k_B T)$; (b) $(1 + \exp(R_A/k_B T))^{-1}$; $(= E_{exp} e/k_B T)^{-1}$; (c) $N e(1 + \exp(e/k_B T))^{-1}$; (d) $N k_B \ln[1 + \exp(-e/k_B T)] + N e(T[1 + \exp(e/k_B T)]^{-1})$; (e) $N k_B e/k_B T)^2 \exp(e/k_B T)^{-1} + \exp(e/k_B T)^{-1}$.
 11.35 (a) $E = -\mu k_B N/6$; $M = N \mu/3$; (b) $\Delta E = \mu k_B N/12$; $\Delta M = 0$; (c) $\Delta M = \mu N/3$.
 11.36 (b) $U = 0$; $S = N(\mu k_B/2T) \tanh(\mu k_B/2k_B T) + N k_B \ln 2 \cosh(\mu k_B/2k_B T)$; $F^* = -N k_B T \ln 2 \cosh(\mu k_B/2k_B T)$; $M = -N(\mu/2) \tanh(\mu k_B/2k_B T)$; (c) $N \tanh(\mu k_B/2k_B T)$; $N[1 - \tanh(\mu k_B/2k_B T)]$.

Capítulo 12

- 12.1 $S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk}{h^2} + \frac{3}{2} \right]$.
 12.2 (b) $\mathcal{F} = NkT/A$.
 12.3 (a) $C_V = Nk$; (b) $S = Nk \left[2 + \ln \frac{A^2 \pi m T}{N h^2} \right]$.
 12.4 (a) $1,25 \times 10^{24}$ moléculas; (b) $2,6 \times 10^{21}$ moléculas; (c) $5,4 \times 10^{18}$ moléculas; (d) $2,0 \times 10^{24}$ moléculas.
 12.5 (a) 0,83 u_{rms} ; (b) 0,83 u_{rms} .
 12.6 (a) $2,08 \times 10^{-3}$; (b) $8,3 \times 10^{-3}$; (c) 9×10^{-9} .
 12.8 (a) $u_{rms} = 394 \text{ m s}^{-1}$; $\bar{v} = 445 \text{ m s}^{-1}$; $v_{mp} = 482 \text{ m s}^{-1}$; (b) 227 m s^{-1} ; 719 m s^{-1} ; 2.270 m s^{-1} .
 12.11 (b) $\epsilon_m = kT/2$; $\bar{\epsilon} = 3kT/2$.
 12.12 (c) 0,421; (d) 0,079; (e) 0,500; (f) 0,843.
 12.13 (c) 0,573; (d) 0,427; (e) 1,00.
 12.16 $3,6 \times 10^{-3} \text{ m}$.
 12.17 3,26 s.
 12.18 (a) 198 m s^{-1} ; (b) 13,5 mg h^{-1} ; (c) 118 s.
 12.19 (a) 5,81 $\mu\text{s s}^{-1}$; (b) $3,49 \times 10^{11}$ moléculas s^{-1} ; 1,17 $\mu\text{g s}^{-1}$; (c) $1,36 \times 10^8$ moléculas; (d) $3,26 \times 10^{-4} \text{ Torr}$.
 12.20 0,086 mm; $2,5 \times 10^{-3}$ graus.
 12.21 (a) $6,34 \times 10^{15}$ nêutrons m^{-3} ; (b) $2,63 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-2}$.
 12.27 (a) 10^{-226} ; (b) $1,57 \times 10^4 \text{ K}$.
 12.29 kT.
 12.30 (a) 3kT.
 12.31 (a) 12; (b) 9 kT; 1,11.
 12.36 (a) 865; 117; 16; (b) 149 kBar.

Capítulo 13

- 13.2 (a) 246 K; (b) 172 J quilomol $^{-1}$ K $^{-1}$; $24,9 \times 10^3$ J quilomol $^{-1}$ K $^{-1}$.
 13.3 $1,12 \times 10^3$ J quilomol $^{-1}$ K $^{-1}$; $2,66 \times 10^{-3}$ J quilomol $^{-1}$ K $^{-1}$.
 13.4 $C_V = (6Nk^2/4\pi^2)T$; $C_V = 3Nk$.
 13.5 (c) $2,24 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; (d) 292 K; $6,1 \times 10^{12} \text{ Hz}$; (e) $3,69 \times 10^{-10} \text{ m}$; $2,27 \times 10^{-10} \text{ m}$.
 13.6 (a) $6,17 \times 10^{-64} \text{ J s}^4 \text{ m}^{-3}$; $4,8 \times 10^{-11} \text{ K s}$; (b) $7,62 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$.
 13.7 (c) 10^{-5} m .

- 13.11 (a) $2,24 \times 10^{18}$ átomos; (b) $1,66 \times 10^{20}$ átomos; (c) $2,08 \times 10^{-4} \text{ Oe cm}^2$; $1,54 \text{ Oe cm}^2$.
 13.13 $S = N \mu_B k \tanh(\mu_B k/T) - Nk \ln 2 \cosh(\mu_B k/T)$; $C_V = Nk \mu_B k/T)^2 \tanh(\mu_B k/T)$.
 13.14 0,75 v_F ; 0,77 v_F ; $1,5 v_F^2$.
 13.16 $18,7 \times 10^{-10} \text{ J}$; (c) $1,09 \times 10^{-2} \text{ R}$.
 13.17 (a) $1,4 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$; $1,3 \times 10^{-44} \text{ kg m s}^{-1}$; $6,5 \times 10^4 \text{ K}$; (b) $8,9 \times 10^{-3}$; $6,4 \times 10^{-3}$; $2,1 \times 10^{-3}$; $8,9 \times 10^{-3}$; $8,9 \times 10^{-3}$; (c) 3,200 K.
 13.20 (c) $\epsilon_F/3$.
 13.21 (a) $2,13 \times 10^{-3} \text{ eV}$; (b) $2,46 \text{ K}$; 116 ms^{-1} .
 13.22 $2,81 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$; $3,4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.