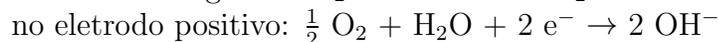
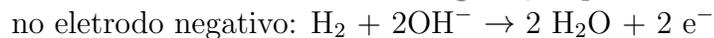


# Termodinâmica - 2/2013

## LISTA 7

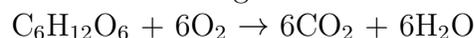
1. Considere um sistema formado por um mol do gas argonio à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Calcule suas energia total (cinética apenas), entalpia, entropia, e energias livres de Helmholtz e de Gibbs. Exprima suas respostas em unidades SI.

2. Numa célula combustível a hidrogênio, os passos da reação química são:



Calcule a voltagem fornecida pela célula. Qual a voltagem mínima necessária para a eletrólise da água? Justifique sucintamente.

3. Um músculo pode ser modelado como uma célula combustível, produzindo trabalho a partir do metabolismo da glucose:



(a) Use dados tabelados para determinar os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta G$  para esta reação, para um mol de glucose. Suponha que a reação ocorra à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

(b) Qual o valor máximo do trabalho que o músculo consegue realizar, para cada mol de glucose consumido, em condições ideais.

(c) Ainda nas condições ideais, qual a quantidade de calor que é absorvida ou expelida pelos reagentes durante o metabolismo de um mol de glucose?

(d) Use o conceito de entropia para justificar a direção do fluxo de calor.

(e) Como mudariam suas respostas aos itens (b) e (c) se a operação do músculo não ocorresse em condições ideais?

(f) O metabolismo da molécula de glucose ocorre em várias etapas, resultando na síntese de 38 moléculas de ATP (trifosfato de adenosina) a partir de ADP (difosfato de adenosina) e íons de fosfato. Quando o ATP se quebra em ADP e fosfato, ele libera energia que é usada numa variedade de processos importantes, incluindo a síntese de proteínas, transporte ativo de moléculas através de membranas celulares e contração muscular. Num músculo, a reação  $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{fosfato}$  é catalisada por uma enzima chamada miosina, que é ligada a um filamento muscular. Quando ocorre a reação, a molécula de miosina puxa o filamento que lhe é adjacente, causando contração muscular. A força que ela exerce é de cerca de 4 piconewtons, e age ao longo de uma distância de cerca de 11 nm. A partir destes dados e dos resultados acima, calcule a "eficiência" de um músculo, isto é, a razão entre o trabalho efetivamente realizado e o trabalho máximo permitido pelas leis da termodinâmica.

4. Esboce um gráfico qualitativamente correto de  $G \times T$  para uma substância pura contendo as transições sólido-líquido e líquido-gás a uma pressão fixada. Pense cuidadosamente sobre a inclinação deste gráfico em cada trecho. Marque os pontos onde ocorrem mudança de fase e discuta brevemente as características deste gráfico.

5. Suponha que uma célula combustível de hidrogênio como a discutida em classe seja operada a  $75^\circ\text{C}$  e à pressão atmosférica. Queremos estimar o trabalho elétrico máximo realizado pela célula usando apenas dados tabelados a temperatura ambiente. É conveniente estabelecer de início um ponto zero para cada uma das três substâncias,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . vamos tomar  $G$  valendo zero a  $25^\circ\text{C}$  para  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , de modo que  $G$  vale  $-237 \text{ kJ}$  para um mol de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

- (a) Usando estas convenções, estime a energia livre de Gibbs para um mol de  $\text{H}_2$  a  $75^\circ\text{C}$ . Faça o mesmo para  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .
- (b) Usando os resultados do item (a), calcule o trabalho elétrico máximo realizável pela célula operando a  $75^\circ\text{C}$ , para um mol do combustível hidrogênio. Compare este valor com o desempenho ideal da célula a  $25^\circ\text{C}$ .

6. Use uma relação de Maxwell e a terceira lei da termodinâmica para provar que o coeficiente de expansão térmica  $\beta$  tem que ser nulo a  $T = 0$ .

7. Uma fórmula análoga a obtida em classe para  $C_p - C_V$  relaciona as compressibilidades isotérmica e adiabática de um material:

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\beta^2}{C_p}.$$

Deduz a esta fórmula. Verifique por substituição direta que ela é verdadeira para um gás ideal.

8. Da definição da energia livre de Helmholtz segue que  $(\partial F/\partial V)_T = -p$ . Explique porque esta fórmula faz sentido intuitivo, discutindo gráficos de  $F \times V$  com diferentes inclinações.

9. O primeiro nível de energia excitado do átomo de hidrogênio tem uma energia de 10,2 eV, se tomarmos como nula a energia do seu estado fundamental. Entretanto, o primeiro nível excitado é, na verdade, degenerado, e está associado a quatro estados independentes, todos com a mesma energia. Podemos, portanto, a ele associar uma entropia de  $S = k \ln 4$ , j'á que, para este valor de energia, a multiplicidade é 4. Pergunta: A que temperaturas o potencial de Helmholtz do átomo de hidrogênio em seu primeiro nível excitado é positiva, e a que temperaturas ela é negativa? (Comentário: Quando  $F$  para o nível é negativa, o átomo irá espontaneamente do nível fundamental para este nível, já que  $F = 0$  neste último e  $F$  tende sempre a decrescer. No entanto, para um sistema tão pequeno, esta conclusão é apenas uma afirmação probabilística; flutuações aleatórias serão muito significativas.)

10. Se subtrairmos  $\mu N$  de  $U, H, F$  ou  $G$ , podemos obter quatro potenciais termodinâmicos novos. Destes quatro, o mais útil é o chamado **grande potencial** (ou potencial de Landau),

$$\Phi \equiv U - TS - \mu N.$$

- (a) Deduza a identidade termodinâmica para  $\Phi$ , e as fórmulas a ela relacionadas para as derivadas parciais de  $\Phi$  com respeito a  $T, V$  e  $\mu$ .
- (b) Prove que, para um sistema em equilíbrios térmico e difusivo (com um reservatório que pode fornecer tanto energia quanto partículas),  $\Phi$  tende a decrescer.
- (c) Prove que  $\Phi = -pV$ .
- (d) Como uma aplicação simples, considere um sistema formado por um único próton, que pode ser "ocupado" seja por um elétron (compondo um átomo de hidrogênio com energia -13,6 eV) ou por nada (com energia zero). Despreze os estados excitados do átomo e os dois estados de spin do elétron, de modo a que tanto o estado ocupado quanto o desocupado tenham entropia nula. Suponha que este próton esteja na atmosfera do Sol, um reservatório com uma temperatura de 5800 K e uma concentração eletrônica de cerca de  $2 \times 10^{19}$  partículas por metro cúbico. Calcule  $\Phi$  para os estados ocupado e desocupado, para determinar qual deles é o mais estável nestas condições. Para calcular o potencial químico dos elétrons, trate-os como um gás ideal. A que temperatura estes dois estados se tornam igualmente prováveis, para este valor de concentração eletrônica? (Assim como no problema anterior, a previsão para um sistema tão pequeno é apenas probabilística.)