

# Termodinâmica - 2/2013

## LISTA 8

1. O grafite tem compressibilidade maior que a do diamante.

(a) A energia livre de Gibbs por mol do diamante é maior que a do grafite nas condições ambientes, por 2900 J. Despreze a compressibilidade destas substâncias e determine acima de que pressão, à temperatura ambiente, o diamante se torna mais estável que o grafite. O volume molar do grafite é  $5,31 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  enquanto o do diamante é  $3,42 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ .

(b) Levando agora as compressibilidades em consideração, a transição entre grafite e diamante deve ocorrer a uma pressão maior ou menor que a obtida no item (a)? Explique seu raciocínio.

(c) A compressibilidade isotérmica do grafite é de aproximadamente  $3 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ , enquanto a do diamante é mais que dez vezes menor, e portanto desprezível quando comparada com a primeira. Use esta informação para revisar a estimativa a respeito da pressão na qual o diamante se torna mais estável que o grafite.

2.

(a) Represente gráficos qualitativamente corretos de  $G \times T$  para as três fases da substância  $\text{H}_2\text{O}$  (gelo, água e vapor) à pressão atmosférica. Use os mesmos eixos para os três gráficos, e localize no eixo  $T$  as temperaturas  $0^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ . Em que estes gráficos seriam diferentes se a pressão fosse 0,001 bar?

(b) Represente gráficos qualitativamente corretos de  $G \times p$  para as mesmas três fases de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $0^\circ\text{C}$ . Use os mesmos eixos para os três, e identifique o ponto que corresponde à pressão atmosférica. Em que estes gráficos seriam diferentes a uma temperatura ligeiramente maior?

3. A densidade do gelo é  $917 \text{ kg/m}^3$ .

(a) Use a relação de Clausius-Clapeyron para explicar porque a inclinação da fronteira de fases entre água e gelo é negativa.

(b) A que pressão você deveria sujeitar um cubo de gelo para que ele se fundisse a  $-1^\circ\text{C}$ ?

(c) Estime a que profundidade sob uma geleira o peso do gelo acima provocaria a pressão que você encontrou no item (b).

(d) Estime a pressão debaixo da lâmina de uma bota de patinação no gelo, e calcule a temperatura de fusão do gelo a esta pressão. Alguns autores afirmam que os patinadores deslizam com muito pouco atrito porque a pressão debaixo de seus patins funde o gelo criando uma lâmina fina de água. Comente esta afirmação.

4. A equação de Clausius-Clapeyron é uma equação diferencial que pode ser resolvida, em princípio, para encontrar a forma da curva de fronteira de fases completa. Para resolvê-la, no entanto, devemos saber como  $L$  e  $\Delta V$  dependem da temperatura e da pressão. Muitas vezes, sobre uma seção razoavelmente pequena desta curva, podemos tomar o valor de  $L$  como constante. Além disso, se uma das fases é gasosa, podemos usualmente desprezar o volume da fase condensada e tomar  $\Delta V$  como o volume do gás, que pode ser expresso em função da temperatura e da pressão com o uso da lei dos gases ideais. Use estas aproximações e resolva a equação diferencial explicitamente para obter a fórmula abaixo para a curva de fronteira de fases:

$$p = (\text{constante}) \times e^{-L/RT}.$$

Este resultado é conhecido como **equação da pressão de vapor**. Cuidado: Esta fórmula só pode

ser usada quando as condições que levaram a ela forem satisfeitas!

5. Efeito da altitude na fervura da água. (a) Use o resultado do problema anterior e dados tabelados para representar um gráfico da pressão de vapor da água entre  $50^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ . Comente a qualidade do ajuste nas extremidades deste intervalo.

(b) Leia o gráfico ao contrário para estimar a temperatura de ebulição da água em cada um dos locais para os quais você determinou a pressão no problema n da lista 1. Explique porque leva mais tempo para cozinhar macarrão quando você acampa em altas altitudes.

(c) Mostre que a dependência da temperatura de ebulição com a altitude é aproximadamente linear, e calcule a inclinação em graus Celsius por quilômetro.

6. Suponha que tenhamos um líquido (água, por exemplo) em equilíbrio com sua fase gasosa no interior de um recipiente fechado. Bombeamos então para o interior deste recipiente um gás inerte (ar, por exemplo) e com isso aumentamos a pressão exercida sobre o líquido. O que vai acontecer?

(a) Para que o líquido permaneça em equilíbrio com sua fase gasosa, os potenciais químicos das duas fases devem mudar do mesmo valor:  $d\mu_l = d\mu_g$ . Use este fato e a equação que obtivemos em sala para a dependência do potencial químico de um gás ideal com a pressão para deduzir uma equação diferencial para a pressão de vapor de equilíbrio,  $p_v$ , como função da pressão total,  $p$ . (Trate os gases como ideais, e suponha que nada do gás inerte seja dissolvido no líquido.)

(b) Resolva a equação diferencial obtida para encontrar

$$p_v(p) = p_v(p_v) \times e^{(p-p_v)V/NkT},$$

onde a razão  $V/N$  no expoente se refere ao líquido. (A quantidade  $p_v(p_v)$  é apenas a pressão de vapor na ausência do gás inerte.) Portanto, a presença do gás inerte conduz a um pequeno aumento na pressão de vapor: ela causa a evaporação de mais líquido.

(c) Calcule o aumento percentual da pressão de vapor quando ar à pressão atmosférica é adicionado a um sistema de água e vapor d'água em equilíbrio a  $25^{\circ}\text{C}$ . Construa um argumento que mostre que, em geral, o aumento da pressão de vapor devido à presença de um gás inerte será desprezível, exceto em condições extremas.

7. Normalmente a pressão parcial de vapor d'água no ar é menor que a pressão de vapor de equilíbrio à temperatura ambiente, e é por isso que um copo d'água evapora espontaneamente. A razão entre a pressão parcial de vapor d'água e a pressão de vapor de equilíbrio é chamada de **umidade relativa**. Quando a umidade relativa é 100%, de modo que o vapor d'água na atmosfera esteja em equilíbrio difusivo com um copo de água líquida, dizemos que o ar está **saturado**. O **ponto de orvalho** é a temperatura na qual a umidade relativa seria de 100%, para uma dada pressão parcial de vapor d'água.

(a) Use a equação da pressão de vapor, obtida no problema 4 desta lista, e dados tabelados para desenhar um gráfico da pressão de vapor da água entre as temperaturas de  $0^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$ . Note que a pressão de vapor aproximadamente dobra para cada incremento de  $10^{\circ}\text{C}$  na temperatura.

(b) Num certo dia de verão a temperatura é  $30^{\circ}\text{C}$ . Qual o ponto de orvalho, se a umidade relativa for de 90%? E se a umidade relativa for 40%?

8. Suponha que uma massa de ar não saturada está subindo e resfriando com o gradiente adiabático seco (*dry adiabatic lapse rate*) que você encontrou no problema 5 da lista 2. Se a temperatura ao nível do mar é  $25^{\circ}\text{C}$  e a umidade relativa é 50%, a que altitude esta massa de ar se tornará saturada,

fazendo com que comece a condensação e a formação de nuvens? (Use o gráfico de pressão de vapor feito no problema 7 desta lista.)

9. Como discutido em sala, o ponto crítico do modelo de van der Waals fica determinado quando igualamos a zero as derivadas de ordem um e dois de  $p$  com respeito a  $V$  (com  $T$  fixo). Use este fato e mostre que as coordenadas críticas deste modelo são

$$V_c = 3Nb, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}.$$

10. Para representar gráficos ou fazer cálculos com o modelo de van der Waals, é conveniente trabalhar com **variáveis reduzidas**, definidas em termos dos valores críticos,

$$t \equiv T/T_c, \quad p \equiv p/p_c, \quad v \equiv V/V_c.$$

Reescreva a equação de van der Waals em termos destas variáveis - note que as constantes  $a$  e  $b$  desaparecem!