INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Curso de Termodinâmica-GFI 04116

2º semestre de 2011

Prof. Jürgen Stilck

Solução da 3ª Prova

Questão 1

a) Temos que $du = Tds + Hdm$, logo, as equações de estado são:

$$T = \frac{\partial u}{\partial s} = T_0 \exp\left(\frac{s}{R} + \frac{m^2}{m_0^2}\right)$$

e

$$H = \frac{\partial u}{\partial m} = \frac{2RT_0 m}{m_0^2} \exp\left(\frac{s}{R} + \frac{m^2}{m_0^2}\right).$$

b) Da primeira equação de estado vem:

$$\frac{T}{T_0} = \exp\left(\frac{s}{R} + \frac{m^2}{m_0^2}\right)$$

e substituindo esse resultado na segunda equação, obtemos:

$$H = \frac{2RmT}{m_0^2},$$

o que leva a:

$$m = \frac{H}{T}\frac{m_0^2}{2R},$$

que é a lei de Curie com a constante $C = \frac{m_0^2}{2R}$.

c) Da primeira equação de estado obtemos:

$$s = R\left[\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{m^2}{m_0^2}\right],$$

dai podemos calcular

$$c_M = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_m = R..$$

Questão 2

a) Para determinar a concavidade de $f(T)$, analisamos o sinal da sua segunda derivada:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -R\left[\ln\left(1 + e^{-\epsilon/(RT)}\right) + \frac{\epsilon}{RT}\frac{1}{1 + e^{\epsilon/(RT)}}\right]$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = -\frac{\epsilon^2}{RT^3}\frac{e^{\epsilon/(RT)}}{(1 + e^{\epsilon/(RT)})^2}.$$

Notamos que a derivada segunda é sempre negativa, o que significa que $f(T)$ é côncava, como esperamos.

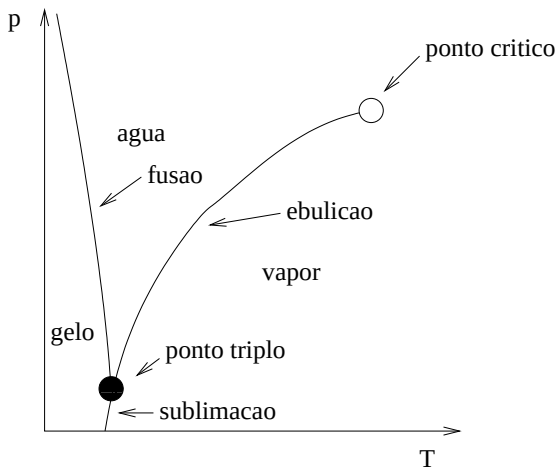
b) A entropia é:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = R\left[\ln\left(1 + e^{-\epsilon/(RT)}\right) + \frac{\epsilon}{RT}\frac{1}{1 + e^{\epsilon/(RT)}}\right].$$

No limite $T \to 0$, ela se anula, como esperado pelo princípio de Nernst-Planck.

Questão 3

a) O diagrama de fases é



No ponto triplo, as três fases da água (sólida, líquida e gasosa) coexistem com densidades diferentes. No ponto crítico, que se situa no final da linha de ebulição, as fases gasosa e líquida da água se tornam indistinguíveis, ou seja, têm a mesma densidade.

b) A equação de Clausius-Clapeyron relaciona as descontinuidades da entropia e do volume na linha de coexistência com a sua inclinação. No caso da coexistência líquido-gás, temos:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}.$$

Nesse caso $v_G > v_L$ e $s_G > s_L$ (calor latente de ebulição) e teremos:

$$\frac{dp}{dT} > 0.$$

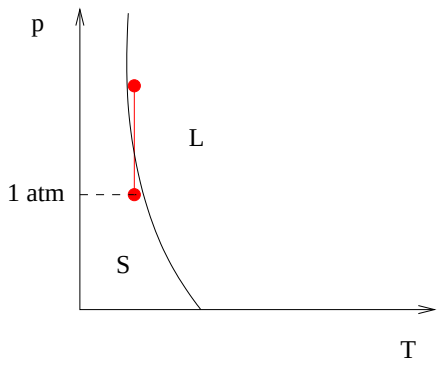
Na linha de fusão, a equação de Clausius-Clapeyron fica:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_L - s_S}{v_L - v_S}.$$

Nessa linha de coexistência $s_L > s_S$ mas $v_L < v_S$ (o gelo flutua na água), o que leva a:

$$\frac{dp}{dT} < 0.$$

c) O fenômeno está ligado à inclinação *negativa* da linha de fusão, mencionada acima. No diagrama (T, p), se estivermos na fase sólida à pressão atmosférica, uma compressão isotérmica (ou adiabática) do sólido abaixo da lâmina do patim pode nos levar para dentro da fase líquida, como está ilustrado no diagrama abaixo.



d) Vamos usar a regra da alavanca. Se tivermos N moles de água, a fração molar do líquido será $r_L = N_L/N$ e a do vapor é $r_G = N_G/N$, onde N_L e N_G são os números de moles de líquido e gás, respectivamente. O volume molar do sistema será:

$$v = r_L v_L + r_G v_G = r_L v_L + (1 - r_L) v_G = v_G - (v_G - v_L) r_L,$$

pois $r_L + r_G = 1$. Substituindo os dados do enunciado, vem:

$$12 = 30,12 - (30,12 - 0,01878) r_L,$$

o que resulta em $r_L \approx 0,602$ e logo, como temos $N = 5$ moles de fluido, $N_L = r_L N = 3,01$ moles.