

Termodinâmica 2/2015 Trabalho de Casa 7

Entrega até segunda, 22/02, às 18:00.

Você deve exibir todos os detalhes das soluções. Sempre que isto for apropriado, deduza uma expressão algébrica primeiro e só ponha números no último passo.

1. Considere um sistema formado por um mol do gás argônio 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. 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.
3. Uma fórmula análoga à obtida em classe para $C_P - C_V$ relaciona as compressibilidades isotérmica e adiabática ($\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$) de um material: $\kappa_T - \kappa_S = \frac{TV\beta^2}{C_P}$. Deduza esta fórmula. Verifique por substituição direta que ela é verdadeira para um gás ideal.
4. Se subtrairmos μN de U , H , F ou G , podemos obter quatro novos potenciais termodinâmicos. 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 Φ , e as fórmulas a ela relacionadas para as derivadas parciais de Φ com respeito a T , V e μ .
 - (B) Prove que, para um sistema em equilíbrios térmico e difusivo (com um reservatório que pode fornecer tanto energia quanto partículas), Φ tende a decrescer.
5. O grafite tem compressibilidade maior que a do diamante.
 - (A) A energia livre de Gibbs por mol do diamante é 2900 J maior que a do grafite nas condições ambientes. 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.

6. (A) Represente gráficos qualitativamente corretos de GxT para as três fases da substância H₂O (gelo, água e vapor) à pressão atmosférica. Use os mesmos eixos para os três gráficos, e localize no eixo T as temperaturas 0°C e 100°C. Em que estes gráficos seriam diferentes se a pressão fosse 0,001 bar?

(B) Represente gráficos qualitativamente corretos de GxP para as mesmas três fases de H₂O a 0°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?

7. A densidade do gelo é 917 kg/m³.

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

(B) A que pressão você deve sujeitar um cubo de gelo para que ele se funda a -1°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.

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

9. 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, $t \stackrel{\text{def}}{=} \frac{T}{T_c}$, $p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{P}{P_c}$, $v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V}{V_c}$. Reescreva a equação de van der Waals em termos destas variáveis - note que as constantes a e b desaparecem!

Problema	Pontos
1	1
2	2
3	2
4	2
5	3
6	2
7	4
8	2
9	2
Total	20