

Exercício

(1)

- 1) O hélio líquido-4 tem um ponto normal de ebulição a 4,2 K. Entretanto quando submetido à pressão de 1 mm de Hg, ele ebule a 2,2 K. Estime o valor latente de vaporização nesta temperatura. Obs: suponha que o hélio-4 no estado de vapor comporta-se como um gás ideal.

Solução:

Pela eq. de Clausius-Clapeyron para um gás ideal

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_l)} \approx \frac{L}{T v_g} \quad (v_g \gg v_l)$$

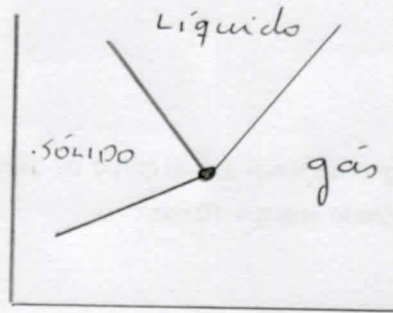
$$\frac{dT}{T} = \frac{v_g}{L} dp \quad \text{como } p v_g = RT$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{RT}{L} \frac{dp}{p} \rightarrow \frac{dT}{T^2} \frac{L}{R} = \frac{dp}{p}$$

$$\therefore L = R \left(\ln \frac{p}{p_0} \right) / \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\therefore L = 93 \text{ J/mol.}$$

2) Um grupo de pesquisadores "descobriu" uma substância K, que comportava-se no diagrama P-T próximo ao ponto triplo como indicado na figura.



Portanto $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sublimação}} > 0$ $\left(-\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fusão}} < 0$ $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{vaporização}} < 0$

Que propriedade(s) é(são) violada(s) termodinamicamente?

Solução:

$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fusão}} < 0$ é não usual (a água se comporta assim)!

Terms

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{vap.}} = \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sub.}} = \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{sol.}}}{V_{\text{gas}}}$$

$\therefore \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{vap.}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sub.}} \Rightarrow S_{\text{sol.}} > S_{\text{liq}}$ que viola a 2ª Lei da Termodinâmica.

$S_{\text{liq}} > S_{\text{sol.}}$

3) Considere a energia livre de Gibbs para a curva de existência nos dois lados das fases líquido-vapor. a) Derive a equação de Clausius-Clapeyron, onde

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_v - V_l)} \quad ; \quad q \equiv \text{calor latente de vaporização}$$

b). Assumindo que o vapor comporta-se como um gás ideal onde $\rho_{\text{gas}} \ll \rho_{\text{liq}}$, mostre que $p \approx \exp(-q/RT)$.

Solução: $dg = -s dT + v dp$.

como $g_l = g_v$ no equilíbrio.

$$-s_l dT + v_l dp = -s_v dT + v_v dp$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l}, \quad \text{com } q = T \Delta s$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_v - v_l)}$$

b) Se o vapor comporta-se como um gás

(3-2)

ideal

$$pV_v = kT \quad e \quad p_v \ll p_L$$

$$V_L \ll V_v$$

Logo

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{q}{kT^2}$$

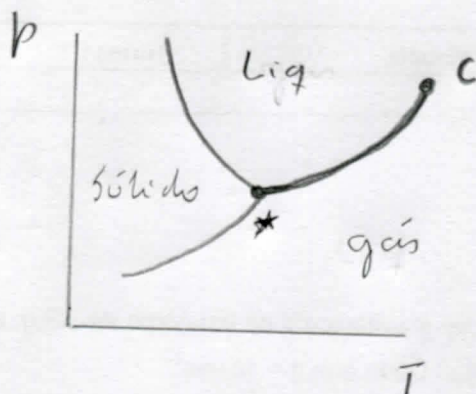
A solução é

$$p \approx \exp(-q/kT)$$

4) Defina

(4)

a) ponto crítico (c) e b) ponto triplo (*)



Solução:

a) Ponto crítico é o ponto terminal da linha de vaporização. Logo.

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = 0 \quad , \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_T = 0$$

b) Ponto triplo *

É o ponto de existência para os estados sólido, líquido e gás no equilíbrio.

Assim

$$g_L = g_S = g_V$$

g é o potencial molar de Gibbs $\left| g = \frac{G}{n} \right|$

5) A entropia da água à pressão atmosférica e 100°C é 0,31 cal/gK e a entropia do vapor nesta pressão é 1,76 cal/gK

a) Qual é o calor de vaporização a 100°C

b) Se a entalpia do vapor nestas condições é $H_v = 640$ cal/g, calcule a entalpia H_L da água nestas condições.

c) Calcule as funções de Gibbs G_L e G_v nestas condições.

Solução:

a) $Q = T\Delta S \rightarrow L = T\Delta S_{vL} = 540$ cal/g

b) $H = U + PV \rightarrow dH = TdS + Vdp$ a $p = \text{cte!}$ temos

$$H_L = H_v - T\Delta S = 640 - 373 \times (1,76 - 0,31) \rightarrow \boxed{H_L = -100 \text{ cal/g}}$$

c) $G = H - TS$

$$G_L = H_L - TS_L \quad G_v = H_v - TS_v$$

$$\therefore G_L = 100 - 373(0,31) \approx -16 \text{ cal/g}$$

$$G_v = 640 - 373(1,76) \approx -16 \text{ cal/g}$$

(6)

b) Suponha que a atmosfera terrestre é um gás ideal com peso molecular μ e a aceleração da gravidade é constante de módulo g .

a) Mostre que a pressão varia como

$$\frac{dp}{p} = - \frac{\mu g}{RT} dz$$

b) Admita que a pressão decresce com a altura e é devida a uma expansão adiabática.

Mostre que

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \quad \gamma = c_p/c_v$$

c) Suponha que a atmosfera é isotérmica com temperatura T . Calcule $p(z)$ z altura T e p_0 pressão no nível do mar.

d) Se ao nível do mar $p = p_0$ e $T = T_0$

Obtenha $p(z)$ para uma atmosfera adiabática.

Soluções

a) Temos no equilíbrio mecânico $dp = -n\mu g dz$.

onde n é o número de mols da unidade de volume.

Para o gás ideal $pV = nRT$ se V é unitário

e $p = nRT \rightarrow n = p/RT$

Logo $dp = -\frac{p}{RT} \mu g dz \rightarrow$

$$\left\{ \begin{array}{l} dp = -\frac{\mu g}{RT} dz \\ p \end{array} \right.$$

b) Para o processo adiabático $T^{\gamma/(1-\gamma)} p = \text{cte.}$

$$\therefore \frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$

c) Como de (a) $\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz$ integrando

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} \int_{z_0=0}^z dz \quad T = \text{cte.}$$

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g z}{RT}\right)$$

c) De (a)

e (b)

$$\frac{dp}{p} = - \frac{\mu g}{RT} dz$$

$$p T^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{cte} = p_0 T_0^{\gamma/(1-\gamma)}$$

$$\therefore p^{-1/\gamma} dp = - \frac{\mu g}{RT_0} p_0^{(1-1/\gamma)} dz ; \text{ integrando}$$

$$p(z) = p_0 \left[1 - \frac{\mu g}{RT_0} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) z \right]^{\gamma/(\gamma-1)}$$

válido se $z < \frac{RT_0 \gamma}{\mu g (\gamma-1)}$!

7) Considere uma substância mantida
a pressão constante p e temperatura T

Mostre que o calor emitido desta substância

$$\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Solução:

Usando as relações de Maxwell

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

x T ambos os lados

$$-\left(\frac{\partial (Ts)}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$-\left(\frac{\partial (q)}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad !!$$

onde

$$q = Ts \quad \leftarrow \quad dq = T ds$$

8) A diferença entre $c_p - c_v$ é aproximadamente a mesma para todos os gases simples. (8)

a) Qual é a aproximação numérica?

b) Obtenha esta diferença para um gás ideal.

Solução.

$$c_p - c_v = \frac{1}{m} T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \right]$$

m = massa do gás. Se $S(T, p) = S(T, V(T, p))$

Obtemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Usando a relação de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$

$$c_p - c_v = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Como $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ e $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

e $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\kappa_T}$ (verifique!)

$$c_p - c_v = \frac{T}{m} V \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

Para um gás ideal

$$\alpha = 1/T \quad \text{e} \quad \beta = 1/p$$

$$\therefore c_p - c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{1}{T^2} \frac{1}{1/p} \quad \left. \begin{array}{l} pV = nRT \\ \checkmark \end{array} \right\}$$

$$c_p - c_v = \frac{V}{T} \frac{p}{m} = \frac{nRT}{Tm}$$

$$\therefore c_p - c_v = \frac{nR}{m} = \frac{R}{m/n}$$

como $M = m/n$

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}$$

$m \equiv$ massa do gás.

$M \equiv$ peso molecular

(9)

9) Para um sistema PVT mostre que.

$$a) dU = \left[c_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

$$b) dU = (c_p - \beta p V) dT - (\beta T - k p) V dp$$

$$c) dH = \left(c_v + \frac{\beta}{k} V \right) dT + \frac{1}{k} (\beta T - 1) dV$$

$$\text{onde } k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Solução:

Vide notas de aulas.

10) mostrar que $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = \frac{\beta}{\alpha}$

onde $\alpha = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T$ $\beta = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$

o que $dp = \frac{\beta}{\alpha} dT - \frac{1}{\alpha v} dv$

Solução:

Seja $p = p(T, v)$

$\therefore dp = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T dv$

Portanto devemos obter $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v$. Usando a

relação de Maxwell $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = - \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x$

$x = p$ $y = T$ $z = v$

$\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T$

$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = - \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = - \left(-\frac{1}{\alpha v} \right) (\beta v)$

$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = \beta / \alpha$, logo

$dp = \frac{\beta}{\alpha} dT - \frac{1}{\alpha v} dv$