Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aula 04

Gás ideal e gás de van der Waals

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Convenções. N é o número de *mols*, e as letras minúsculas denotam grandezas molares: $u = U/N$, $v = V/N$, $s = S/N$. Para o gás monoatômico, $c = \frac{3}{2}R$. Use $R = 8{,}314\ \mathrm{J/(mol\,K)} = 0{,}08206\ \mathrm{L\,atm/(mol\,K)}$ e $1\ \mathrm{L\,atm} = 101{,}325\ \mathrm{J}$.

Exercício 1. Equipartição e o calor específico

O teorema da equipartição afirma que cada termo quadrático na energia de uma partícula contribui, em média, com $\frac{1}{2}k_BT$.

(a) Mostre que, para um gás monoatômico, $u = cT$ com $c = \frac{3}{2}R$. Explique em que passo o número de Avogadro entra.

(b) Uma molécula diatômica rígida tem, além das três translações, duas rotações que contribuem. Qual é o c nesse caso?

(c) Calcule u a 300 K nos dois casos, em kJ/mol.

Exercício 2. Voltando às equações de estado

A relação fundamental do gás ideal, na forma molar, é

$$s = s_0 + c\ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Sabendo que $(\partial s/\partial u)_v = 1/T$ e $(\partial s/\partial v)_u = p/T$, recupere as duas equações de estado do gás ideal.

Exercício 3. Da entropia para a energia

(a) Isole u na relação do exercício anterior e obtenha $u(s, v)$.

(b) Verifique que $(\partial u/\partial s)_v = T$ é consistente com $u = cT$.

(c) Por que $u(s, v)$ e $u = cT$ não são a mesma coisa, se as duas dão a energia?

Exercício 4. Da forma molar para a extensiva

(a) Multiplique a relação fundamental do gás ideal por N e use $S = Ns$, $u = U/N$, $v = V/N$ para obter $S(U, V, N)$.

(b) Verifique que a expressão obtida é extensiva, isto é, que $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda\, S(U, V, N)$.

(c) Um estudante escreveu $S = S_0 + (c/N)\ln(U/U_0) + (R/N)\ln(V/V_0)$. Mostre que essa expressão não pode estar certa.

Exercício 5. Variação de entropia (numérico)

Um mol de gás monoatômico ideal passa do estado ($T_1 = 300$ K, $v_1 = 24{,}6$ L/mol) para ($T_2 = 600$ K, $v_2 = 12{,}3$ L/mol).

(a) Calcule Δs.

(b) As duas contribuições têm sinais opostos. Explique fisicamente.

Exercício 6. O significado de a e de b

(a) Explique, em uma ou duas frases cada, o que b e a corrigem no modelo de gás ideal.

(b) A pressão medida na parede é *menor* do que aquela que as colisões sozinhas produziriam. Chamando esta última de p_{col}, escreva a relação entre as duas e mostre como ela leva à equação de van der Waals.

(c) Justifique o expoente 2 em a/v^2.

(d) O que acontece com a equação quando $a \to 0$ e $b \to 0$?

Exercício 7. Os coeficientes do fluido de van der Waals

Para o fluido de van der Waals valem

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad \text{e} \qquad u = cT - \frac{a}{v}.$$

(a) Obtenha $1/T$ em função de u e v.

(b) Obtenha p/T em função de u e v.

(c) Quebre o termo $\dfrac{ac}{v(uv + a)}$ em frações parciais.

Exercício 8. O ponto crítico

No ponto crítico a isoterma tem inflexão com tangente horizontal, ou seja

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

(a) Obtenha v_c, T_c e p_c em termos de a, b e R.

(b) Calcule o fator de compressibilidade crítico $Z_c = p_c v_c/(RT_c)$ e comente o resultado.

Exercício 9. Nitrogênio: números (numérico)

Para o N_2, $a = 1{,}390$ L^{2}atm/mol^2 e $b = 0{,}0391$ L/mol.

(a) Calcule v_c, T_c e p_c.

(b) Os valores medidos são $T_c = 126{,}2$ K, $p_c = 33{,}5$ atm e $v_c = 0{,}0895$ L/mol. Compare, e diga qual das três previsões é a pior. Isso é coerente com o exercício anterior?

Exercício 10. Energia interna do gás real

(a) No gás ideal, u não depende de v. No fluido de van der Waals, depende. Calcule $(\partial u/\partial v)_T$ e explique o sinal.

(b) Um mol de N_2 se expande isotermicamente a 300 K, de $v_1 = 0{,}5$ L/mol para $v_2 = 2{,}0$ L/mol. Calcule Δu em J/mol.

(c) De onde vem essa energia, se a temperatura não mudou?