

Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aula 05
Criticalidade e transições de fase

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Em toda a lista, o gás de van der Waals é escrito na forma molar

$$p(v, T) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

com $v = V/N$ e N em mols. Onde houver conta numérica, use $R = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e as constantes críticas *previstas pelo modelo*, obtidas de a e b — não as experimentais.

Dados do CO_2 : $a = 3,640 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0,04267 \text{ L mol}^{-1}$.

Exercício 1. O laço, as espinodais e a instabilidade mecânica.

Abaixo de T_c a isoterma de van der Waals apresenta um laço, com um trecho em que a pressão *cresce* com o volume. Os dois extremos desse trecho são chamados de pontos **espinodais**.

(a) Obtenha $(\partial p / \partial v)_T$ para o gás de van der Waals.

(b) Mostre que os pontos espinodais satisfazem $RT v^3 = 2a (v - b)^2$.

(c) Em $T = T_c$ os dois pontos espinodais se fundem num só. Impondo *também* $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$, mostre que esse volume é $v_c = 3b$ e que $T_c = 8a / (27Rb)$.

(d) Para o CO_2 , calcule T_c e depois os dois volumes espinodais e as pressões correspondentes na isoterma $T = 0,90 T_c$.

Exercício 2. A construção de Maxwell, explicitamente.

Numa isoterma com $T < T_c$, a pressão de coexistência p_{sat} e os volumes v_ℓ e v_g das duas fases obedecem à regra das áreas iguais,

$$\int_{v_\ell}^{v_g} [p(v) - p_{\text{sat}}] dv = 0.$$

(a) Mostre que essa regra equivale a $p_{\text{sat}} (v_g - v_\ell) = \int_{v_\ell}^{v_g} p(v) dv$, e interprete cada lado como uma área no plano $p \times v$.

(b) Calcule $\int_{v_\ell}^{v_g} p(v) dv$ para o gás de van der Waals.

(c) Escreva o sistema de três equações que determina v_ℓ , v_g e p_{sat} numa dada isoterma.

(d) Para o CO_2 em $T = 0,90 T_c$, a solução do sistema é $v_\ell = 0,07724$, $v_g = 0,30068 \text{ L mol}^{-1}$ e $p_{\text{sat}} = 47,91 \text{ atm}$. Verifique numericamente as três equações.