Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aula 06

Potenciais termodinâmicos

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Onde houver conta numérica, use $R = 8{,}314\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$ e $F = 96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}$. Valores padrão a 298,15 K e 1 bar.

Exercício 1. Entalpia do gás ideal monoatômico.

Para o gás ideal monoatômico, $u = \frac{3}{2}RT$ e $pv = RT$.

(a) Obtenha $h = u + pv$ em função de T.

(b) Mostre que $c_p - c_v = R$.

Exercício 2. As duas tensões da eletrólise da água.

A eletrólise da água a 25 °C tem $\Delta H^\circ = 285{,}8$ kJ/mol e $\Delta G^\circ = 237{,}1$ kJ/mol, com $n = 2$.

(a) Calcule a tensão mínima e a tensão termoneutra.

(b) Por que as duas são diferentes? Para onde vai a diferença?

(c) Operando a 1,35 V, a célula aquece ou resfria a vizinhança?

Exercício 3. A receita da transformada, aplicada.

Seja $f(x, y)$ com $df = u\,dx + w\,dy$.

(a) Mostre, pela regra do produto, que $g \equiv f - wy$ satisfaz $dg = u\,dx - y\,dw$.

(b) Aplique a receita a $dU = T\,dS - p\,dV$ trocando V por p, e identifique quem é y e quem é w. Justifique o sinal $+$ em $H = U + pV$.

Exercício 4. Variáveis naturais.

Escreva dH, dF e dG a partir de $dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$ e complete:

potencial	definição	diferencial	variáveis naturais
U	—	$T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$	S, V, N
H			
F			
G			

Exercício 5. Uma relação de Maxwell.

De $dG = -S\,dT + V\,dp$ (a N fixo), use a igualdade das derivadas segundas cruzadas para mostrar que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

Interprete: comprimir isotermicamente um gás que se dilata com a temperatura aumenta ou diminui a sua entropia?

Exercício 6. Equilíbrio entre fases.

Uma partícula atravessa a interface líquido–vapor, a T e p constantes.

(a) Mostre que $dG = (\mu_g - \mu_\ell)\, dN$.

(b) No equilíbrio, G é mínimo e $dN \neq 0$. Que condição isso impõe?

(c) Em que sentido o equilíbrio de fases é *dinâmico*?

Exercício 7. O ponto de ebulição, a partir de duas medidas independentes.

Para a água, $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = 44{,}01$ kJ/mol (calorimetria) e $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 118{,}88\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (entropias absolutas), ambos a 25 °C.

(a) Na temperatura de coexistência, $\Delta G = 0$. Obtenha T.

(b) O resultado dá 370 K contra os 373 K reais. De onde vem o erro?

Exercício 8. Entropia de vaporização.

A água ferve a 373,15 K com calor latente 40,65 kJ/mol.

(a) Calcule ΔS_{vap} nessa temperatura.

(b) Por que ΔS_{vap} é positivo e grande, enquanto $\Delta G_{\text{vap}} = 0$?

Exercício 9. $G = \mu N$, pela equação de Euler.

A extensividade dá a equação de Euler $U = TS - pV + \mu N$.

(a) Deduza $G = \mu N$.

(b) Conclua que, para substância pura, μ é a energia livre de Gibbs molar.

(c) Diferencie $G = \mu N$ e compare com $dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN$ para obter a relação de Gibbs–Duhem, $S\,dT - V\,dp + N\,d\mu = 0$.

Exercício 10. Quanto custa fabricar metano?

O potencial de redução do CO_2 a metano, a 1 atm e 298,15 K, é $E = -0{,}24$ V:

$$\text{CO}_2 + 8\,\text{H}^+ + 8\,e^- \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

(a) Calcule o ΔG molar por $\Delta G = -nFE$, com $n = 8$.

(b) Com eletricidade a R$ 1,00 por kWh, quanto custa um mol de metano? E um quilograma? (1 kWh $= 3{,}6 \times 10^6$ J; $M = 16{,}0$ g/mol.)

(c) Os elétrons e os prótons não são de graça: vêm da oxidação da água. A reação global é $\text{CO}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O} \to \text{CH}_4 + 2\,\text{O}_2$, com $\Delta G^\circ = 817{,}9$ kJ/mol. Refaça (b).

(d) Queimar o metano devolve, no máximo, 817,9 kJ/mol de trabalho. Calcule o custo por kWh de combustível nas duas contas e comente.