F 320 - Termodinâmica
Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP

$7^{\underline{a}}$ Lista de Exercícios. Condições de equilíbrio e transições de fase

1. (10.10 Lemons) Radiação térmica em cavidades. Mostre que o potencial químico da radiação térmica em uma cavidade é igual a zero, mostrando que a energia livre de Gibbs da radiação na cavidade é nula. (Que a energia livre de Gibbs da radiação da cavidade se anule identicamente é um sinal de que as variáveis T e P da radiação em cavidades não podem ser ambas variáveis independentes.).

2. (10.11 Lemons) A partir do vínculo fundamental $dU = TdS - PdV + dn$ e das definições de entalpia, energia livre de Helmholtz e de Gibbs e prove o seguinte:

$$
\begin{aligned}
(a)\ \mu &= \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p}, \\
(b)\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}, \\
(c)\ \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}.
\end{aligned}
$$

3. (11.3 Lemons) Mostre que as equações de estado para a radiação em uma cavidade são intrinsecamente estáveis, mostrando que $(\partial p/\partial V)_T < 0$, $(\partial p/\partial V)_S < 0$, $C_V > 0$, e $C_p > 0$.

4. (11.4 Lemons) Equivalência. Mostre que $(\partial p/\partial V)_S < 0$ e $C_p > 0$ seguem imediatamente das condições $(\partial p/\partial V)_T < 0$ e $C_V > 0$ para qualquer fluido.
(Dica: Use a Equação (8.47), relacionando C_p e C_V e uma condição análoga à condição (8.44) que relacione $(\partial p/\partial V)_T$ e $(\partial p/\partial V)_S$.)

5. (12.4 Lemons) Capacidade calorífica. Mostre que durante uma transição de fase de primeira ordem em que $(\partial G/\partial T)_p$ mude de forma descontínua, a capacidade calorífica a volume constante $C_V \to \infty$.

6. (12.6 Lemons) Derive a equação de Clausius-Clapeyron (12.26) aplicando o teorema de reciprocidade na re- gião de duas fases. Siga estes passos: (a) a reciprocidade em variáveis p, V e T; (B) uma relação de Maxwell que mude de variáveis p, V e T para variáveis S, V, e T; (C) a regra da cadeia; e finalmente, (d) a avaliação das derivadas parciais na região de duas fases.

7. (12.7) Modelo de vapor saturado. Assuma que o volume de um líquido saturado seja desprezivelmente pequeno quando comparado ao volume

do vapor saturado à mesma temperatura e que a equação de gás ideal de estado, $pV = nRT$, descreva o vapor saturado. (a) Tendo em conta estas premissas derive uma expressão para $p(T)$ dentro de uma região da cúpula de vapor para os quais o calor de transição $Q_{l\to v}$ é uma constante independente da temperatura. Use a condição inicial $p = p_0$, quando $T = T_0$ para avaliar a constante de integração. (Dica: Use a equação 12.31) (b) Use esta relação e os dados apresentados perto do final da Seção 12.5 para reestimar o número de graus que o ponto de ebulição da água é alterado no topo do Monte Everest.