

# Termodinâmica e Estrutura da Matéria

## Compêndio de Exercícios

Vasco Guerra  
Sofia Freitas

MEFT / LEFT

Primeira edição: 2016/2017  
Última revisão: Março de 2022



# Conteúdo

<b>Prefácio</b>	<b>3</b>
<b>1 Formulário</b>	<b>4</b>
<b>2 Exercícios</b>	<b>7</b>
2.1 Unidades . . . . .	7
2.2 Gases ideais . . . . .	7
2.3 Coeficientes de dilatação e de expansão . . . . .	8
2.4 Calorimetria . . . . .	9
2.5 Transformações reversíveis e irreversíveis. Entropia . . . . .	12
2.6 Ciclos, máquinas e rendimentos . . . . .	15
2.7 Potenciais Termodinâmicos. Relações de Maxwell . . . . .	21
2.8 Gases reais. Gás de van der Waals . . . . .	23
2.9 Transições de fase. Equação de Clausius-Clapeyron . . . . .	24
2.10 Ciclo de Rankine . . . . .	25
2.11 Condução de calor . . . . .	26
2.12 Corpo Negro. Radiação . . . . .	27
2.13 Microestados e macroestados. Factor de Boltzmann . . . . .	29
<b>3 Anexos</b>	<b>34</b>
<b>4 Soluções</b>	<b>35</b>
<b>5 Resoluções</b>	<b>41</b>

## Prefácio

Este compêndio de exercícios de Termodinâmica surgiu da vontade de organizar as várias séries de problemas que foram sendo utilizadas na Unidade Curricular de Termodinâmica e Estrutura da Matéria do Mestrado Integrado em Engenharia Física Tecnológica do Instituto Superior Técnico ao longo dos últimos anos. Foi concretizado por iniciativa e dedicação da Sofia Freitas, com quem leccionei a UC no ano lectivo de 2016/2017 e sem a qual o compêndio nunca teria existido.

Fui docente da UC pela primeira vez no ano lectivo de 2009/2010, com o Prof. Pedro Brogueira como responsável. Na altura havia já um conjunto assinalável de exercícios, distribuídos por séries de problemas semanais de apoio às aulas práticas. Essas séries foram crescendo e melhoradas nos anos seguintes com a inclusão de novos exercícios, vários deles originais. No início do ano lectivo de 2016/2017, juntamente com a Sofia Freitas, decidimos reorganizar os exercícios por tópicos, de modo a sistematizar informação algo dispersa e a formar um compêndio que possa ser utilizado de modo eficaz independentemente da execução particular da UC (ordem com que os diferentes assuntos são abordados, flutuações no ritmo de exposição da matéria e/ou dos próprios conteúdos, *etc*). Acrescentámos também novos problemas, focando essencialmente os temas menos presentes nas séries utilizadas nos anos anteriores.

O compêndio inclui as soluções de todos os problemas e a resolução de vários deles, de modo a aumentar a sua utilidade como ferramenta de apoio ao ensino. Neste aspecto seguimos o modelo do conjunto de problemas de Electromagnetismo e Óptica do Prof. Jorge Loureiro, que inegavelmente marcou várias gerações do MEFT. Esse legado inspirou e motivou a construção da primeira versão deste compêndio. Que deve, no entanto, ser encarado dum modo dinâmico e não como uma obra acabada.

Instituto Superior Técnico, Fevereiro de 2017

Vasco Guerra

# 1 Formulário

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T \quad (2)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de dilatação linear

## Calor específico e e capacidade calorífica

$$\Delta Q = mc\Delta T \quad (3)$$

em que  $c$  é o calor específico e  $C = mc$  é a capacidade calorífica

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx} \quad (4)$$

$\kappa$  a condutividade térmica do material

$$Q = m\lambda \quad (5)$$

$\lambda$  é o calor latente de vaporização

## Energia interna

$$U = U(p, V) \quad U = U(p, T) \quad U = U(T, V) \quad (6)$$

$$\Delta U = \Sigma_i Q_i - \Sigma_i W_i \quad (7)$$

Note-se que a convenção escolhida define Q como sendo o calor recebido pelo sistema e W o trabalho efetuado

## Trabalho reversível

$$dW = Fdx = pAdx = p dV \quad (8)$$

## Gases Ideais

$$pV = nRT \quad (9)$$

$$C_p = C_V + R \quad (10)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (11)$$

Transformações reversíveis:

- Isotérmica

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad (12)$$

- Isobárica

$$W_{i \rightarrow f} = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) \quad (13)$$

- Isométrica

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0 \quad (14)$$

- Adiabática

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow pV^\gamma = p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma = A \quad (15)$$

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{A}{V^\gamma} dV = A \left[ -\frac{1}{\gamma-1} V^{-(\gamma-1)} \right]_{V_i}^{V_f} = \frac{1}{1-\gamma} \left[ \frac{p_f V_f^\gamma}{V_f^{\gamma-1}} - \frac{p_i V_i^\gamma}{V_i^{\gamma-1}} \right] = \frac{1}{1-\gamma} [p_f V_f - p_i V_i] \quad (16)$$

### Entropia

$$\Delta S = \int \frac{dQ_R}{T} \quad (17)$$

### Máquinas térmicas

Rendimento

$$\eta = \frac{W}{Q_Q} = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} \quad (18)$$

Eficiência

$$\varepsilon = \frac{Q_F}{W} \quad (19)$$

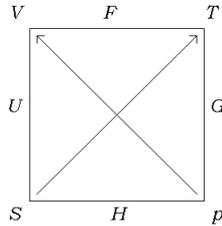
Coefficient of Performance

$$COP = \frac{Q_H}{W} \quad (20)$$

Motor de Carnot

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} \quad (21)$$

### Potenciais termodinâmicos e relações de Maxwell



“Se Urso Vires Foge Tocando Gaita Para Hamburgo”

“The Friendly Vagabond Usually Shares His Precious Gifts”

“Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers” (Carolina Gonçalves, MEFT)

Cada função de estado está ladeada pelos seus argumentos naturais:

$$\begin{aligned} U &= U(V, S) & H &= H(S, P) \\ F &= F(V, T) & G &= G(T, P) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \\ dH &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \\ &\vdots \end{aligned}$$

A derivada em relação a um argumento, com o outro fixo, encontra-se fazendo a diagonal do quadrado; a favor ou contra as setas corresponde aos sinais + e -, respectivamente. Por exemplo,  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$

Os potenciais termodinâmicos também estão relacionados pelas arestas e diagonais do quadrado:

$$\begin{aligned} U &= H - PV & H &= G + ST \\ F &= U - TS & G &= F + PV \end{aligned}$$

### Gases reais

Gás de van der Waals

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Expansão de virial

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + B_2 \frac{n}{V} + B_3 \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \dots$$

### Equação de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_1 - v_2)}$$

### Transferência de calor

Condução

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx}$$

Convecção  $\frac{dQ}{dt} = Ah\Delta T$

Resistência térmica  $\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_t}$

Radiação

- Lei de Stefan-Boltzmann:  $u = \sigma T^4$
- Lei de Wien:  $T\lambda_{max} = 2,898 \times 10^{-3} \text{ Km}$

### Teoria cinética e factor de Boltzmann

Distribuição Maxwelliana

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

Função de partição (conjunto canónico):

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Factor de Boltzmann

$$P_m = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

### Constantes e factores de conversão

$$\begin{aligned} k_B &= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} & ; & & R &= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ 1 \text{ atm} &= 101325 \text{ Pa} & ; & & g &= 9,8 \text{ m/s}^2 \\ \sigma &= 5,67 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4} & ; & & 1 \text{ AU} &\simeq 1,5 \times 10^{11} \text{ m} \\ R_{\text{terra}} &\simeq 6,37 \times 10^6 \text{ m} & ; & & R_{\text{sol}} &\simeq 6,96 \times 10^8 \text{ m} \\ N_A &= 6,023 \times 10^{23} & ; & & 1 \text{ u} &= 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ m(H) &= 1 \text{ u} & ; & & m(O_2) &= 16 \text{ u} \end{aligned}$$

## 2 Exercícios

### 2.1 Unidades

1. Uma nuvem de tempestade está a um potencial elétrico de  $10^7 V$  em relação ao solo, e descarrega-se emitindo um relâmpago que dura  $0.2 s$ , com uma corrente de  $10^3 A$ . Se toda a energia do relâmpago for convertida em energia térmica, qual a quantidade libertada para a atmosfera?
2. Em média, cada lar em Portugal consome  $12,96 GJ$  de energia elétrica por ano. Calcule o consumo médio diário em  $kWh$ .
3. Qual a potência em  $kW$  de um ar condicionado com uma potência de  $9000 BTU \cdot h^{-1}$  para arrefecimento e  $11500 BTU \cdot h^{-1}$  para aquecimento?

**Nota:**  $1 BTU = 1055.055 J$

4. Quanto tempo demora uma chaleira elétrica com uma potência de  $2 kW$  a aquecer  $1 L$  de água de  $20 ^\circ C$  até  $60 ^\circ C$ , sabendo que para aquecer  $1 L$  de água em  $1 ^\circ C$  é necessário fornecer  $4.181 kJ$ .

**Nota:** Este é o conceito de caloria.

5. O campo gravítico terrestre atrai a atmosfera, provocando uma pressão, à superfície, suficiente para suportar uma coluna de mercúrio de  $76 cm$  de altura.

**Nota:** Este é o princípio do barómetro, e está na base das unidades  $mmHg$ .

a) A pressão correspondente a uma coluna de mercúrio com  $76 cm$  de altura e  $1 cm^2$  de base é designada por  $1 atm$ . Quantos Pascal são  $1 atm$ ? E quantos  $kgf \cdot m^{-2}$ ?

**Nota:** Quilograma-força ( $kgf$ ) é uma unidade definida como sendo a força exercida pela massa de um quilograma sujeita a certa gravidade. Na conversão de  $1 kgf$  para  $N$  o valor obtido é numericamente igual à gravidade local.

b) Desprezando a variação da atração gravítica com a altura, obtenha uma estimativa para a massa total da atmosfera  $M_{atmosfera}$ .

**Nota:** Considere que o raio da Terra  $R_T = 6400 km$ , que a densidade do mercúrio  $\rho_{Hg} = 13.6 g \cdot cm^{-3}$  e que a massa molecular do ar é aproximadamente de  $29 g \cdot mol^{-1}$ .

### 2.2 Gases ideais

6. Uma lata de spray tem o volume de  $0.125 L$  e está à pressão interior de  $2 atm$  quando a temperatura é de  $20 ^\circ C$ . A lata é fabricada para suportar uma pressão interna máxima de  $5 atm$ . Se a lata for lançada para uma fogueira, a que temperatura explode?
7. Num dia de calor em que a temperatura era de  $30 ^\circ C$ , um condutor verifica a pressão dos pneus antes de iniciar uma viagem e obtém  $28 psi$ . No fim da viagem, volta a medir a pressão e obtém  $32 psi$ . Qual a temperatura do ar no interior dos pneus no fim da viagem?

**Nota:**  $1 psi$  (pound per square inch) =  $6896.6 Pa$

8. Uma arca frigorífica com capacidade de  $120 L$ , tem uma porta de  $0.8 m$  de altura por  $0.5 m$  de largura. Suponha que quando se abre a porta, o ar no interior da arca atinge uma temperatura uniforme de  $-8 ^\circ C$ . Quando se fecha a porta, o ar interior arrefece novamente até  $-10 ^\circ C$ . Se a junta da porta fosse completamente hermética, qual seria a força necessária para voltar a abrir a porta?
9. Um balão de ar quente de  $2500 m^3$  tem a massa total de  $500 kg$  (balão, barquinha, passageiros e carga). A temperatura e a pressão ambiente são, respetivamente,  $10 ^\circ C$  e  $1 atm$ . A que temperatura deve o ar do balão ser aquecido para que ele levante?

**Nota:** A densidade do ar seco à temperatura de  $10 ^\circ C$  é  $1.25 kg \cdot m^{-3}$ , e a massa molar efectiva do ar seco é  $29 g \cdot mol^{-1}$ .

10. Considere um gás perfeito.

a) Qual o volume ocupado por 1 mol de um gás perfeito em condições PTN (condições normais de pressão e temperatura):  $p = 1 \text{ atm}$  e  $T = 0^\circ\text{C}$ ? E à temperatura de  $20^\circ\text{C}$ ?

b) Se o gás fosse azoto  $N_2$ , qual a sua massa específica e o seu volume específico a PTN?

**Nota:**  $\mu(N_2) = 28 \text{ uma}$ . u.m.a são unidades de massa atômica e  $1 \text{ uma} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$

c) Como varia  $\rho$  com a temperatura?

11. Na figura, um contentor de volume igual a  $2 \text{ m}^3$  contém um gás ideal. O êmbolo de área igual a  $10^{-4} \text{ m}^2$  e massa igual a  $2 \text{ kg}$  pode mover-se verticalmente sem atrito, por ação da pressão do gás e da gravidade. O sistema está inicialmente em equilíbrio. Admita que o contentor se encontra em contacto térmico com uma fonte de calor externa e que o gás no seu interior mantém a temperatura inalterada.

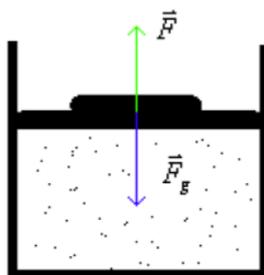
a) Qual a pressão do gás no início?

b) Qual a força de restituição sobre a tampa, quando esta é deslocada de uma distância  $dy$ ?

c) Para pequenos deslocamentos  $dy$ , qual a equação (diferencial) do movimento da tampa?

d) Qual a frequência de movimento da tampa?

**Nota:** Este sistema físico é equivalente ao de uma mola.



12. Comente a seguinte afirmação: dados dois cilindros, cada um deles contendo uma mole de um gás ideal em condições idênticas, reduz-se a pressão em cada um dos cilindros de um factor 2; no cilindro 1 a redução de pressão faz-se de modo isotérmico, enquanto no cilindro 2 se faz por uma transformação adiabática reversível; os volumes finais devem satisfazer  $V_1 > V_2$ .

### 2.3 Coeficientes de dilatação e de expansão

13. O comprimento da ponte sobre o Tejo é de cerca de  $2 \text{ km}$ . Se a amplitude térmica anual média for de  $40^\circ\text{C}$  (por exemplo com um valor mínimo de  $-1^\circ\text{C}$  e um valor máximo de  $39^\circ\text{C}$ ), qual a variação de comprimento sofrida pelas vigas de aço que sustentam as faixas de rodagem?

**Nota:** Coeficiente de dilatação linear do aço  $\alpha = 1.27 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

14. O pêndulo de um relógio de sala é constituído por uma haste fina de aço com um peso na extremidade. A  $20^\circ\text{C}$  a haste tem  $1.22 \text{ m}$  de comprimento e o relógio está certo. De quanto é que o comprimento da haste varia se a temperatura subir para  $40^\circ\text{C}$ ? O relógio passa a adiantar-se ou atrasar-se? Se o pêndulo tivesse metade do comprimento, qual a variação para o mesmo aumento de temperatura? Atrasava-se ou adiantava-se mais ou menos que no caso anterior?

**Nota:** Coeficiente de dilatação linear do aço  $\alpha = 1.27 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

15. O pavimento de uma autoestrada é composto por placas de betão com  $25 \text{ m}$  de comprimento. A estrada é construída quando a temperatura média do ar é de  $10^\circ\text{C}$ . Admitindo que a temperatura do betão num dia quente pode atingir  $50^\circ\text{C}$ , qual a folga que deve ficar entre placas adjacentes?

**Nota:** Coeficiente linear de expansão do betão:  $1.2 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

## 2.4 Calorimetria

16. Suponha que abre a porta do frigorífico e retira com a mão esquerda uma lata de cerveja e com a mão direita uma embalagem de ovos. Qual das mãos sente o objeto mais frio? Qual dos dois objetos está a uma temperatura mais baixa? Será a nossa mão um bom “termómetro”?
17. Admitindo que toda a energia potencial da água é transformada em energia interna quando a água choca com o chão, de que altura deve cair 10 g de água para que a sua temperatura aumente de 1°C? E 100 g de água?

**Nota:** Calor específico da água:  $1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

18. Um cowboy dispara uma bala de chumbo, que fica cravada numa parede de madeira. A velocidade da bala imediatamente antes do impacto é de  $200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Admitindo que toda a energia é usada para aquecer a bala, calcule a temperatura final da mesma (admita que o valor inicial é de  $20^\circ\text{C}$ ) Faça o mesmo cálculo para uma bala de prata.

**Nota:** Considere o calor específico do chumbo de  $128 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  e o da prata de  $234 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

19. Um coletor solar com  $6 \text{ m}^2$  faz incidir radiação sobre  $1 \text{ m}^3$  de água. Sabendo que a radiação solar tem a intensidade de  $550 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , quanto tempo é necessário para aquecer a água de  $20^\circ\text{C}$  até  $60^\circ\text{C}$ ?
20. Um bloco de metal de  $50 \text{ g}$  é mantido durante algum tempo em água a ferver. Seguidamente o bloco é mergulhado num calorímetro de cobre de massa  $100 \text{ g}$ , e que contém  $200 \text{ g}$  de água a  $20^\circ\text{C}$ . A temperatura de equilíbrio é  $22^\circ\text{C}$ . Qual o calor específico do metal?

**Nota:** Calor específico do cobre:  $C_p = 0.39 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

21. Um recipiente metálico com  $4 \text{ kg}$  de massa contém  $14 \text{ kg}$  de água. O conjunto encontra-se em equilíbrio a  $15^\circ\text{C}$ . Introduce-se na água um bloco do mesmo metal, com  $2 \text{ kg}$ , inicialmente a  $160^\circ\text{C}$ . Quando se restabelece o equilíbrio, o conjunto está a  $18^\circ\text{C}$ . Calcule o calor específico do metal.

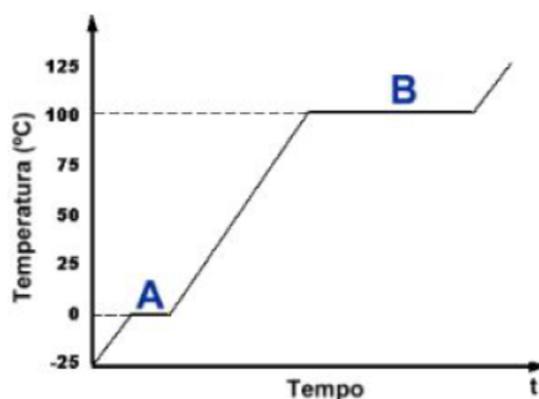
22. Um tanque contém  $10 \text{ kg}$  de água a  $90^\circ\text{C}$ . Se  $8 \text{ kg}$  de água estiverem no estado líquido e o resto estiver no vapor, determine a pressão e o volume da água.

**Nota:** A pressão de saturação a  $90^\circ\text{C}$  é de  $70.14 \text{ kPa}$  e os volumes específicos de líquido saturado e vapor saturado de água a  $90^\circ\text{C}$  são  $1.036 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  e  $2.361 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , respetivamente.

23. A figura representa o gráfico da temperatura de uma amostra de  $1 \text{ kg}$  de água em função do tempo, numa experiência em que esta é aquecida uniformemente. A fonte de calor utilizada tem um débito constante de  $3 \text{ kW}$ . A quanto tempo correspondem os patamares A e B?

**Nota:** Calor de fusão do gelo:  $333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Calor de vaporização de água:  $2255 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



24. Qual a energia que é necessário fornecer:
- a) a 18 g de gelo à temperatura de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  para atingir a temperatura de fusão ( $T_{fusao} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 1 atm).
  - b) a essa massa de gelo a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  para obter água líquida a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?
- Nota:** Calor específico do gelo a pressão constante:  $C_p = 0.5\text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$   
 Calor latente de fusão do gelo:  $\lambda_{fusao} = 80\text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$
25. Para aquecer 0.2 kg de água de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  junta-se vapor de água inicialmente a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A água está contida num recipiente de vidro com 0.10 kg de massa e calor específico  $C_p = 837\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Que massa de vapor de água é necessária?
- Nota:** Calor específico do vapor de água é de  $2100\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$
26. Dois cubos de gelo com 0.040 kg cada são colocados dentro de um copo com 0.150 kg de água, inicialmente a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gelo foi retirado de um congelador regulado para  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- a) Qual a temperatura final, quando se atinge o equilíbrio?
  - b) Calcule a temperatura final se em vez de gelo misturar igual massa de água a  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Nota:** Calor específico da água  $4186\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$   
 Calor específico do gelo  $2093\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$   
 Calor latente de fusão do gelo  $333\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
27. Colocam-se cubos de gelo num copo termicamente isolado onde se encontra 250 g de água líquida a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O copo tem uma massa de 50 g e um calor específico de  $c = 837\text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . O gelo encontra-se à temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O sistema encontra-se à pressão atmosférica. Qual é a quantidade mínima de gelo que se deve adicionar para que no equilíbrio coexistam gelo e água líquida?
28. Um laser de  $\text{CO}_2$  é usado para cortar chapas de alumínio numa fábrica. O laser emite luz com o comprimento de onda de  $10.4\text{ }\mu\text{m}$  e a potência de  $10\text{ kW}$ , tendo a secção do feixe um diâmetro de  $0.1\text{ mm}$  ao incidir sobre a chapa. Sabe-se que a massa específica do alumínio é igual a  $2.7\text{ gcm}^{-3}$ , o calor específico do alumínio é  $900\text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , o calor de fusão do alumínio é  $9 \times 10^4\text{ Jkg}^{-1}$  e a temperatura de fusão do alumínio é  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- a) Quantos fótons incidem, por segundo, na superfície da chapa metálica?
  - b) Qual a quantidade de calor necessária para fazer fundir uma pequena tira de 1 cm de comprimento com a mesma largura do feixe de laser ( $0.1\text{ mm}$ )? A chapa tem 1 mm de espessura e está inicialmente à temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  - c) Qual a velocidade máxima com que se poderá deslocar o feixe de laser para cortar a chapa de alumínio da alínea anterior?
29. Uma máquina de jacto de água está a ser utilizada para limpar as paredes de uma vivenda. A água entra na bomba a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  com um caudal de  $0.1\text{ L/s}$ , através de uma mangueira com um diâmetro de  $2.5\text{ cm}$  (considere a secção da mangueira constante ao longo do problema). O jacto de água sai da bomba a  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A mangueira sobe posteriormente uma altura de  $5\text{ m}$ , sendo que a água sai com uma velocidade de  $50\text{ m/s}$ . Considere que à entrada e à saída da mangueira se verifica a pressão atmosférica. A bomba não tem um rendimento ideal: a potência associada às perdas do motor (libertadas sob a forma de calor para o ambiente) corresponde a 10% da potência total do motor. Considere que a água é um fluido incompressível e que a aceleração gravítica é de  $9.81\text{ ms}^{-2}$ . Determine a potência do motor em  $\text{kW}$ .
- Nota:** O calor específico da água a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  é de  $4.18\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .
30. Qual é a relação entre o calor específico molar, a volume constante e o calor específico molar a pressão constante, para um gás ideal?

31. Considere um sistema com água:

- Qual a energia libertada por um mole de vapor de água, quando a sua temperatura baixa de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? O arrefecimento verifica-se a pressão constante.
- Qual a energia libertada por essa mesma quantidade de água se se condensar totalmente, mantendo-a à temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e à pressão atmosférica normal?
- Qual a quantidade de energia que se liberta se a temperatura da água baixar de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?
- Com base nos cálculos que efectuou ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  é a temperatura aproximada da superfície da pele), qual espera que tenha maior gravidade: uma queimadura com vapor de água a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou uma queimadura com água fervendo a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Nota:** Considere o calor latente de vaporização da água  $\lambda_{vap} = 2.25 \times 10^3\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  e o calor específico do vapor de água  $C_v = 3R$  (admitindo que se comporta como um gás perfeito).

32. Pretende-se aquecer 3 mol de Hélio de 300 K a 500 K, gastando o mínimo de combustível. Investigue se é mais adequado aquecer o gás dentro de um contentor rígido, ou se pelo contrário se poupa energia aquecendo o gás dentro de um balão expansível mantendo a sua pressão constante. Discuta a origem da diferença.
33. O ar seco é uma mistura de gases que se comporta como um gás perfeito diatómico. Numa mole de ar existem 0.78 mol de azoto ( $N_2$ ), 0.21 mol de oxigénio ( $O_2$ ), 0.009 mol de árgon (Ar), 0.0004 mol de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e vestígios de outros gases (hélio, etc). A pressão atmosférica é a soma das pressões parciais dos vários gases:

$$\begin{aligned}m(N_2) &= 28\text{ u.m.a.} \\m(O_2) &= 32\text{ u.m.a.} \\m(Ar) &= 39.9\text{ u.m.a.}\end{aligned}$$

- Calcule à temperatura ambiente o calor específico molar do ar a volume constante  $C_V$  (basta considerar os gases mais abundantes). E a pressão constante  $C_p$ ?
  - Calcule a massa molar e a densidade do ar seco em condições PTN.
  - Calcule o calor específico a volume constante por unidade de massa do ar seco,  $c_V$ .
34. Num recipiente fechado de volume  $V = 22.4\text{ L}$  encontra-se um gás que queremos identificar. Para tal, sabemos que:
- o gás encontra-se em condições PTN
  - se fornecermos 41.6 J a temperatura do gás eleva-se  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Trata-se de um gás monoatômico ou diatómico? Justifique com cálculos.
  - Sabendo que o calor específico (por unidade massa) do gás é  $c_V = 10.39\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , diga de que gás se trata.
35. Considere um gás num recipiente fechado e à temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A temperatura do gás eleva-se de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando lhe é fornecida uma quantidade de calor de 41.57 J. No entanto, se o gás estiver à temperatura de  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , são necessários 58.20 J para obter a mesma elevação de temperatura, nas mesmas condições. Sabendo que se trata de um gás puro e não de mistura, calcule:
- Quantos átomos têm cada molécula do gás?
  - Quantos mole de gás se encontram no recipiente?
36. Misturam-se 2 g de hélio com 4 g de oxigénio.

- a) Que quantidade de calor é preciso fornecer para elevar a temperatura da mistura de 1 grau centígrado, a volume constante?
- b) Se o aquecimento for feito a pressão constante, qual a quantidade de calor necessária para obter a mesma elevação de temperatura?
- c) Se a mistura estiver a uma temperatura suficientemente elevada para que os átomos de oxigénio possam vibrar em torno das suas posições de equilíbrio em cada molécula, o calor específico da mistura aumenta ou diminui?
- d) Quanto passa a ser a quantidade de calor referida em a)?

**Nota:**  $m(\text{He}) = 4 \text{ u.m.a.}$

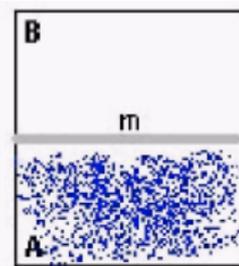
$m(\text{O}_2) = 32 \text{ u.m.a.}$

## 2.5 Transformações reversíveis e irreversíveis. Entropia

*Os valores necessários para os exercícios 37 e 38 podem ser consultados em Anexos.*

37. Um sistema cilindro-pistão com água a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ MPa}$  sofre dois processos termodinâmicos:
- 1  $\rightarrow$  2: A água é arrefecida enquanto é comprimida a pressão constante até ficar em vapor saturado
- 2  $\rightarrow$  3: A água é arrefecida a volume constante até  $150 \text{ }^\circ\text{C}$
- a) Desenhe os processos nos diagramas  $P_v$  e  $T_v$
- b) Calcule o trabalho específico de 1  $\rightarrow$  3
- c) Calcule o calor específico de 1  $\rightarrow$  3
38. Um sistema cilindro-pistão contém água a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  no estado líquido saturado. O sistema recebe calor até se transformar em vapor saturado. Assumindo que o processo ocorrido é reversível:
- a) Calcule o trabalho fornecido ao pistão.
- b) Calcule o calor recebido neste processo.
- c) Considere que o sistema é mexido através de um misturador de líquido saturado até vapor saturado. Assumindo que o processo é adiabático e reversível, calcule o balanço de trabalho no sistema.
39. Um êmbolo de  $100 \text{ kg}$  de massa encerra um cilindro de  $0.2 \text{ m}$  de raio a  $1 \text{ m}$  da base. A base está em contacto com um reservatório (ou fonte) de calor à temperatura constante  $T = 331 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dentro do cilindro de paredes isolantes (como o pistão), estão  $3 \text{ mol}$  de um gás ideal à temperatura da fonte. Suponha que a pressão exterior inicial é suficiente para equilibrar o movimento do êmbolo (i.e. a soma da pressão exterior com o peso do êmbolo por unidade de área é igual à pressão interior). A pressão exterior diminui então até à pressão atmosférica. Considere que o pistão se move lentamente e sem atrito.
- a) Qual a altura final a que sobe o pistão?
- b) Qual o trabalho realizado pelo gás?
- c) Qual o calor cedido ao gás pela fonte?
40. Uma mole de gás ideal sofre uma expansão reversível desde um volume inicial  $V_i = 3 \text{ L}$  até um volume final  $V_f = 10 \text{ L}$ , enquanto é mantida à temperatura constante de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- a) Explique como tentaria efectuar experimentalmente a expansão de forma reversível.
- b) Calcule o trabalho realizado pelo gás sobre o exterior.
- c) Calcule o calor transferido entre o gás e o exterior.
- d) O gás regressa ao volume inicial mantendo-se a pressão constante. Calcule o trabalho.

41. Calcule o trabalho realizado por uma transformação reversível entre um estado inicial  $i$  e um estado final  $f$  para um gás ideal, no caso de ser submetido a uma transformação isotérmica, isobárica, isométrica ou adiabática. Qual o trabalho realizado por um sólido ou líquido submetido a aquecimento reversível?
42. Calcule o acréscimo de entropia de um cubo de gelo de  $1\text{ cm}$  de aresta, ao fundir-se à temperatura ambiente num dia de calor ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Há alguma diferença se for num dia frio? E se o cubo for fundido fornecendo-lhe apenas trabalho? Justifique.
- Nota:** O calor de fusão do gelo  $80\text{ cal/g}$   
 Volume específico do gelo a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$   $1.0907\text{ cm}^3/\text{g}$
43. Calcule o acréscimo de entropia ocasionado pela vaporização de  $1\text{ cm}^3$  de água à temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Nota:** Calor de vaporização da água  $540\text{ cal/g}$
44. A seguir a nevar faz menos frio (porquê?). Use dados dos problemas anteriores para calcular a quantidade de calor libertada, ao congelar  $1\text{ kg}$  de água a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . E ao condensar  $1\text{ kg}$  de vapor a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Em cada um dos casos, a entropia da água aumenta ou diminui? E a do ambiente?
45. Um meteoro à temperatura de  $3000\text{ K}$  enterra-se num icebergue que andava a flutuar no mar à temperatura de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O meteoro tem uma massa de  $10\text{ kg}$  e embate no icebergue com uma velocidade de  $10\text{ km/s}$ . Sabendo que  $C_p(\text{meteoro}) = 800\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , calcule:
- A quantidade de gelo que derrete.
  - A variação de entropia do icebergue.
46. Considere uma mole de  $N_2$  que se encontra dentro de um recipiente isolado, confinado ao volume A tal como é mostrado na figura. Os compartimentos A e B estão separados por uma divisória móvel de massa  $m$  que está a uma altura  $h$  relativamente à base do recipiente. Em B existe vácuo. Considere o azoto como um gás ideal. Sejam ainda:  $V_A = 1\text{ m}^3$ ;  $V_B = V_A$ ;  $T_A = 200\text{ K}$ ;  $m = 2.5\text{ kg}$ ;  $h = 8.3\text{ m}$ .



- Num primeiro processo de transformação a divisória é removida horizontalmente.
  - Calcule a temperatura final e a pressão final do sistema.
  - Calcule o calor que seria necessário fornecer ao sistema, após a expansão, para repor a pressão inicial.
- Num segundo processo de transformação solta-se a divisória para que ela suba até ficar encostada à parte superior do recipiente. Considera-se que toda a energia cinética da divisória é transformada em energia interna após a barra encostar na parte superior do recipiente.
  - Calcule a temperatura final e a pressão final do sistema.
  - Calcule o calor que seria necessário fornecer ao sistema após a expansão para repor a pressão inicial. Compare com o valor da alínea a.ii) e comente.
- Calcule a variação de entropia do Sistema e do Universo durante os dois processos de expansão anteriormente descritos (sem se fornecer calor). Comente a diferença entre os valores calculados.

47. (★) Cinco moles de um gás monoatômico à temperatura de  $300\text{ K}$  estão dentro de um recipiente termicamente isolado de forma cúbica com  $1\text{ m}$  de aresta. Uma das paredes da caixa é móvel e é submetida a uma força externa de  $25 \times 10^3\text{ N}$ , comprimindo o gás.
- Calcule a pressão inicial do gás no interior da caixa.
  - Qual é a pressão final do gás após a transformação?
  - Qual é o volume ocupado pelo gás depois de se estabelecer o equilíbrio durante a aplicação da força de compressão? E a sua temperatura?
  - Calcule a variação de entropia do universo na transformação.
48. (★) Uma mole de um gás ideal monoatômico está comprimida por um pistão de massa  $M = 1\text{ kg}$  sobre o qual se encontra uma massa  $m = 1\text{ kg}$ , tal que a pressão inicial do gás é

$$P_i = P_0 + \frac{(m + M)g}{A},$$

onde  $P_0$  é a pressão atmosférica e  $A = 1\text{ cm}^2$  é a área do pistão. O gás está perfeitamente isolado e não há trocas de calor com o exterior. A temperatura inicial é  $T_i = 500\text{ K}$ .

- Calcule a pressão e volume iniciais.
  - Retira-se a massa  $m$  de cima do pistão e deixa-se o sistema equilibrar. Determine a temperatura final,  $T_f$  e o volume final,  $V_f$ .
  - Volta a colocar-se uma massa  $m$  sobre o pistão e deixa-se o sistema equilibrar à pressão  $P_i$ . Determine a nova temperatura,  $T'_f$ , e o novo volume,  $V'_f$ , e compare com  $T_i$  e  $V_i$ .
  - Espera que a sequência de processos seja reversível ou irreversível? Justifique.
  - Determine a variação de entropia entre a situação inicial e a final.
49. (★) Uma caixa de  $0.3\text{ m}^3$ , termicamente isolada, encontra-se dividida a meio por uma parede rígida. No compartimento da direita encontra-se uma mole de Hélio a  $300\text{ K}$  e no compartimento da esquerda  $2\text{ mol}$  de êrgon a  $400\text{ K}$ .
- Considere que foi retirado o isolamento térmico à parede divisória que permanece fixa ao centro da caixa. Calcule  $p$ ,  $V$  e  $T$  de ambos os gases após ser atingido o equilíbrio. Calcule a variação de entropia do sistema.
  - A parede divisória é agora tornada móvel. Calcule  $p$ ,  $V$  e  $T$  de ambos os gases após ser atingido o equilíbrio. Calcule a variação de entropia do sistema.
  - A parede divisória é então removida do interior da caixa. A entropia do sistema varia? Justifique com cálculos.
50. Um sistema cilindro-pistão contém vapor saturado de água à pressão atmosférica. Durante um processo a pressão constante, o sistema liberta  $600\text{ kJ}$  de calor para o exterior, que está à temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Como resultado, parte do vapor de água é condensado.
- Determine a variação de entropia da água.
  - Determine a variação de entropia do ar no exterior.
  - Indique se o processo é reversível ou irreversível.
51. Um reservatório térmico A a  $800\text{ K}$  perde  $2000\text{ kJ}$  de calor para um reservatório térmico B a uma temperatura inferior.
- Calcule a variação de entropia total no caso do reservatório B estar a  $500\text{ K}$ .
  - Calcule a variação de entropia total no caso do reservatório B estar a  $750\text{ K}$ .
52. (★) Uma faca de alumínio pesando  $155\text{ g}$  foi retirada de um recipiente com azoto líquido a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e colocada rapidamente num recipiente isolado, de capacidade calorífica negligenciável, contendo  $80\text{ g}$  de água a  $15\text{ }^\circ\text{C}$ .

a) Sabendo que o coeficiente de dilatação linear do alumínio é  $\alpha = 22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e que a faca tem 21.5 cm a 300 K, qual o seu comprimento quando está imersa no azoto líquido?

b) Determine a temperatura final a que fica a faca quando posta em contacto com a água. Considere  $c(\text{Al}) = 653 \text{ J/kg K}$ ,  $c(\text{água}) = 4.187 \text{ kJ/kg K}$ ,  $c(\text{gelo}) = 2.108 \text{ kJ/kg K}$  e  $\lambda_f(\text{H}_2\text{O}) = 334 \text{ kJ/Kg}$ .

c) Calcule a variação de entropia do processo.

d) Suponha agora que quando retira a faca do recipiente com azoto líquido a põe em contacto com uma grande quantidade de gelo a  $-98 \text{ }^\circ\text{C}$  e espera que o sistema equilibre. Em seguida, coloca novamente a faca em contacto com uma grande quantidade de gelo, mas que se encontra a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule a variação de entropia neste processo.

e) Compare os resultados das alíneas c) e d) e comente. Qual espera que seja aproximadamente a variação de entropia total se a faca for colocada em contacto com grandes quantidades de gelo a  $-198 + 3 \text{ }^\circ\text{C} = -195 \text{ }^\circ\text{C}$ , depois a  $-195 + 3 \text{ }^\circ\text{C} = -192 \text{ }^\circ\text{C}$ , e assim sucessivamente, até a faca atingir  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

53. (★) Considere um tanque isolado, de capacidade calorífica negligenciável, contendo uma quantidade de água de massa  $m$  a uma temperatura  $T_1$  e calor específico de  $c$ . Uma barra de metal com massa  $m/10$  a uma temperatura  $T_2 = 3T_1$  e um calor específico  $10c$  é introduzida no tanque, fazendo o sistema água com barra de metal evoluir para uma temperatura  $T_3$ . Mostre que a variação de entropia do universo é  $mc \ln(4/3)$ .

## 2.6 Ciclos, máquinas e rendimentos

54. (★) Um motor térmico opera entre duas fontes de calor a temperaturas  $T_1$  e  $T_2 < T_1$ , onde um gás recebe calor  $Q_1$  da fonte à temperatura  $T_1$  e rejeita  $Q_2$  para a fonte à temperatura  $T_2$ . Não assuma reversibilidade.

a) Determine a variação de entropia do gás ao fim de um ciclo,  $\Delta S_g$ , em função de  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $T_1$  e  $T_2$ .

b) Determine a variação de entropia do universo ao fim de um ciclo,  $\Delta S_U$ , em função de  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $T_1$  e  $T_2$ .

c) Obtenha o rendimento do motor em termos de  $\Delta S_U$ ,  $Q_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ . Comente o resultado.

55. Um inventor diz que desenvolveu uma máquina térmica capaz de produzir 410kJ de trabalho por cada 1MJ de calor fornecido a 500K. A máquina liberta calor para a atmosfera à temperatura ambiente (300K).

a) Calcule o rendimento da máquina segundo as condições descritas pelo inventor.

b) Calcule o rendimento máximo e avalie a máquina.

56. (★) Em regiões em que a electricidade não está disponível é comum usar gás propano como combustível para operar um frigorífico de absorção, no qual a energia que promove o processo não é fornecida na forma de trabalho, mas através do calor fornecido pela chama. Considere um ciclo de operação do frigorífico e as quantidades *positivas*:  $Q_c$  - calor fornecido pela chama;  $Q_f$  - calor retirado de dentro do frigorífico;  $Q_q$  - calor rejeitado para o ambiente;  $T_c$  - temperatura da chama;  $T_f$  - temperatura do interior do frigorífico;  $T_q$  - temperatura do ambiente. A eficiência do frigorífico é definida por  $\varepsilon = Q_f/Q_c$ .

a) Faça um diagrama que represente a operação do frigorífico e use a conservação da energia para obter uma expressão que relacione  $Q_c$ ,  $Q_f$  e  $Q_q$ .

b) Determine a variação de entropia de cada uma das fontes e a variação de entropia do fluido num ciclo.

**Nota:** Recorde que as quantidades definidas são positivas.

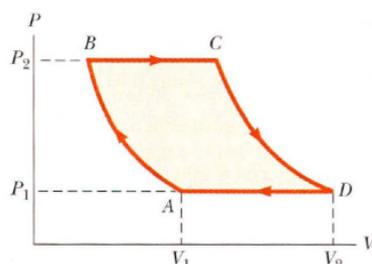
c) Utilize a segunda lei da termodinâmica mostrar que o limite máximo para a eficiência é dado por

$$\varepsilon = \frac{T_f T_c - T_q}{T_c T_q - T_f}.$$

57. Um frigorífico instalado numa sala com uma temperatura média de  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , está regulado para manter a temperatura interior a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A taxa de transferência de calor retirada ao frigorífico é de  $8000\text{kJ/h}$ , sendo a potência de energia elétrica de  $0.89\text{kW}$ .

- Calcule a eficiência do frigorífico.
- Calcule a eficiência máxima nas condições indicadas.

58. Um gás ideal sofre um processo que consiste em duas transformações isobáricas reversíveis e duas transformações isotérmicas reversíveis de acordo com a figura. Determine o trabalho realizado pelo ciclo.



59. Cinco moles de um gás ideal monoatômico sofrem o seguinte conjunto de transformações reversíveis:

- AB – compressão adiabática de  $1\text{ atm}$  e  $0.20\text{ m}^3$  para  $3\text{ atm}$ ;
- BC – uma expansão isobárica em que recebe do exterior  $100\text{ kJ}$  de calor;
- CD – uma expansão isotérmica até à pressão inicial;
- DA – compressão isobárica.

- Calcule as temperaturas dos pontos A a D.
- Desenhe o ciclo num diagrama  $p(V)$ .
- Calcule o trabalho realizado pelo ciclo.
- Calcule o calor fornecido ao gás.

60. No interior de um motor a gasolina,  $0.016$  moles de mistura de gasolina vaporizada e ar inicialmente a  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  são comprimidas adiabaticamente, passando a pressão de  $1.0\text{ atm}$  para  $2.0\text{ atm}$ .

- Qual a variação relativa de volume?
- Qual a variação relativa da temperatura absoluta?
- Qual o calor cedido à mistura, o trabalho realizado e a variação da energia interna?

**Nota:** Pode tratar a mistura como um gás diatômico.

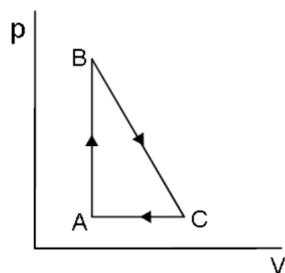
61. Numa máquina térmica, um gás ideal absorve  $6 \times 10^4$  cal à temperatura de  $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, o gás cede calor a uma fonte fria, à temperatura de  $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Admitindo que o funcionamento corresponde ao ciclo de Carnot, calcule:

- o rendimento da máquina;
- o trabalho que a máquina pode realizar em cada ciclo.

62. Uma central nuclear produz  $500\text{ MW}$  com um rendimento de  $34\%$ . A fonte fria é um rio com um caudal médio de  $3 \times 10^4\text{ kg/s}$ .

- De quanto se eleva a temperatura da água?
- Se se tratasse de uma central térmica (a carvão ou fuel), com um rendimento de cerca de  $40\%$ , de quanto se elevaria a temperatura da água?
- O rendimento ideal de uma central térmica seria  $52\%$  e o de uma central nuclear  $44\%$  (se funcionassem exactamente como ciclos de Carnot). Qual a temperatura da fonte quente num e noutro caso, supondo que a fonte fria é, em ambos os casos, um rio a  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

63. É possível construir centrais eléctricas aproveitando a diferença de temperatura entre a superfície e o fundo do mar. O calor das águas superficiais é usado para evaporar um fluido muito volátil, como a amónia, que faz mover uma turbina até ser de novo condensado pelo contacto com as águas profundas. Em 1979 foi construído um protótipo no Havai, onde a temperatura à superfície é de  $30^{\circ}\text{C}$  e a do fundo  $18^{\circ}\text{C}$ .
- Se a central funcionasse como um ciclo de Carnot, qual seria o rendimento?
  - Qual seria a quantidade de calor extraída por segundo das águas superficiais, para produzir 500 MW de potência eléctrica?
  - Para a máquina térmica poder funcionar com amónia esta tem de coexistir no estado líquido e de vapor, o que, a  $30^{\circ}\text{C}$ , se dá a uma pressão de cerca de 11 atm. Como estaria a amónia a esta temperatura e à pressão atmosférica? Sendo o calor de vaporização da amónia, nessas condições 1143,7 kJ/kg, que quantidade de amónia seria vaporizada por unidade de tempo?
  - Qual seria, nesse caso, a quantidade de calor libertada por segundo para as águas profundas?
  - Calcule a variação de entropia por unidade de tempo das águas superficiais e das águas profundas, nesse caso ideal.
64. 0.4 moles de gás ideal monoatómico sofrem uma transformação cíclica, descrita no plano pressão (p) volume (V) pelas transformações indicadas por  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . Determine a temperatura do gás nos pontos A, B e C.
- Calcule o trabalho executado pelo ciclo.
  - Determine o calor rejeitado pelo ciclo.
  - Determine o rendimento do ciclo motor.



Dados:

$$p_A = 1 \text{ atm}, V_A = 10 \ell$$

$$p_B = 5 \text{ atm}$$

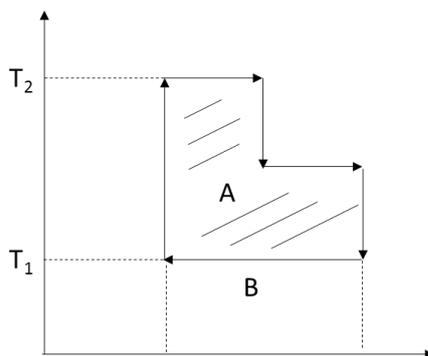
$$V_C = 30 \ell$$

65. As turbinas a gás funcionam com base no ciclo de Brayton ideal. Uma mole de gás monoatómico inicialmente a  $300\text{K}$  à pressão de 1 atm é submetido ao ciclo referido. Inicialmente é comprimido adiabaticamente para  $2/3$  do seu volume inicial ( $A \rightarrow B$ ). Sofre depois uma transformação, a pressão constante, que resulta num aumento de temperatura para  $1300\text{K}$  ( $B \rightarrow C$ ). Em seguida é expandido adiabaticamente até atingir a sua pressão inicial ( $C \rightarrow D$ ) e arrefecido, de novo a pressão constante, até à temperatura inicial.
- Esboce o ciclo nos planos (p,V) e determine a pressão, volume e temperatura dos vértices do ciclo (A, B, C e D).
  - Determine as trocas de calor e trabalho realizadas em cada fase do ciclo.
  - Determine o rendimento do ciclo.
66. Um icebergue com uma massa de  $10^{10}$  kg encontra-se à deriva na corrente do Golfo, que tem uma temperatura de  $22^{\circ}\text{C}$ .
- Qual a quantidade máxima de trabalho que poderá gerar uma máquina térmica enquanto o icebergue funde?
  - Quantos dias seriam necessários para produzir esse trabalho numa central térmica de 1000 MW?
- Nota:** Calor de fusão do gelo – 80 cal/g
67. Num motor Diesel, ao invés de se causar a deflagração da mistura combustível – ar com uma vela, é a própria compressão adiabática da mistura que causa a inflamação. Durante a combustão, considera-se que a pressão no interior do cilindro se mantém constante.
- Represente o ciclo de Diesel num diagrama pV.

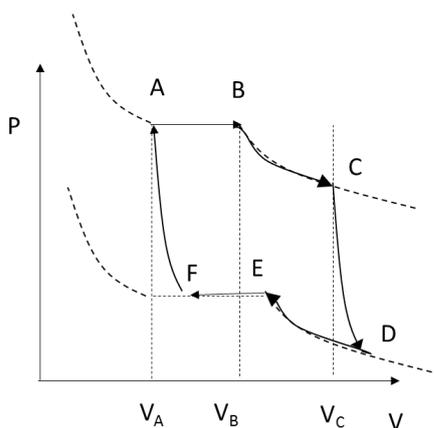
- b) Calcule o rendimento do ciclo de Diesel, em função das razões de compressão (razões entre o volume máximo e os volumes nos restantes vértices do ciclo). Admita que a mistura é um gás diatômico.
68. Uma mole de um gás ideal passa pelo seguinte processo cíclico:
- Expansão isotérmica de  $V_A$  para  $V_B$
  - Expansão a pressão constante de  $V_B$  para  $V_C$
  - Compressão isotérmica de  $V_C$  para  $V_D$
  - Compressão a pressão constante de  $V_D$  para  $V_A$ .
- Considerando que  $V_B = 2V_A$  e  $V_C = 3V_A$ :
- a) Desenhe o processo num diagrama (p,V).
  - b) Determine  $T_C$  e  $V_D$  em termos das propriedades iniciais.
  - c) Em que fases do ciclo o sistema absorve calor?
  - d) De que tipo de máquina se trata? Justifique.
69. A eficiência de uma máquina frigorífica é a razão entre a quantidade de calor retirada da fonte fria (congelador) e o trabalho necessário para o ciclo funcionar. Considere uma máquina frigorífica que opera entre as temperaturas de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante 2 horas o fluido recebe  $1 \times 10^3\text{ J}$  do congelador.
- a) Calcule a eficiência da máquina, supondo que esta funcionava reversivelmente.
  - b) Nas condições da alínea anterior, qual seria o valor da energia mecânica fornecida à máquina e da energia térmica cedida à fonte quente durante esse intervalo de tempo?
70. Considere um ciclo de Otto (motor do automóvel a gasolina) em que um mole de gás ideal, com  $C_V = 3R$ , é adiabaticamente comprimido de 1 atm e 300 K para 1/8 do seu volume inicial, sofrendo depois uma transformação a volume constante, que resulta num aumento de temperatura de 1600 K. Em seguida, é expandido adiabaticamente até ao seu volume original, e, finalmente arrefecido até a temperatura inicial.
- a) Esboce o ciclo no plano (p,V) e no plano (T,S).
  - b) Determine as trocas de calor e a variação de entropia em cada fase do ciclo.
  - c) Se a fonte quente estiver a 3000 K e a fonte fria a 300 K, qual a variação de entropia no universo em cada ciclo do motor?
71. Considere uma máquina frigorífica que opera entre as temperaturas de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante 1/2 hora o fluido recebe  $10^6\text{ J}$  do congelador. Admita que a máquina funciona reversivelmente.
- a) Calcule a eficiência da máquina.
  - b) Calcule o valor da energia mecânica fornecida à máquina e da energia térmica cedida à fonte quente, durante essa 1/2 hora.
  - c) Calcule o valor da potência indicada pelo fabricante para a máquina.
  - d) Calcule (em g/s) o caudal do fluido que circula na máquina, supondo que se trata do R134A ( $\lambda_{\text{vaporizacao}}(\text{R134A}) = 200\text{ kJ/kg}$ ).
72. Uma mole de um gás diatômico sofre as seguintes transformações:
- AB – isométrica de  $V_A = 0.03\text{ m}^3$  e  $p_A = 1\text{ atm}$  até  $p_B = 0.5\text{ atm}$ ;
  - BC – isobárica até  $V_C = 0.05\text{ m}^3$ ;
  - CD – isométrica até à pressão inicial;
  - DA – isobárica até ao ponto original.
- a) Calcule as temperaturas  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$  e  $T_D$ .
  - b) Determine as trocas de calor e trabalho com o exterior, indicando em que transformações ocorrem.
  - c) De que máquina se trata? Calcule a sua eficiência.
73. Uma bomba de calor elétrica é utilizada para manter uma casa à temperatura interior de  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando no exterior a temperatura é de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A quantidade de calor introduzida pela bomba de calor dentro de casa é de  $500\text{ MJ}$  por dia.

- a) Calcule o consumo de eletricidade diário da bomba de calor, assumido que o COP é de 10% do valor máximo possível para as condições indicadas.
- b) Calcule a quantidade de calor que um radiador elétrico convencional de 1.5 kW conseguiria fornecer à mesma casa durante o dia. Assuma um rendimento de 100% e assumo ainda que na prática, um radiador funciona apenas 50% do tempo à potência máxima.
- c) Quantos radiadores seriam necessários para fornecer a mesma energia que a bomba de calor?
- d) Qual a diferença de custo de eletricidade gasta pelos dois sistemas (bomba de calor versus radiadores) ( $1 \text{ kWh} \approx 0.14 \text{ euros}$ )?

74. Um motor é representado pela transformação cíclica apresentada no diagrama T-S. A e B são as áreas das zonas indicadas. Mostre que o motor não é tão eficiente como um motor de Carnot a operar entre as mesmas temperaturas extremas.



75. A figura mostra duas isotérmicas de 1 mole de uma substância que pode sofrer transições de fase líquido-vapor. A substância faz o ciclo reversível ABCDEF, em que:
- ABC e DEF são isotérmicas
  - FA e CD são adiabáticas
  - Na fase gasosa BCDE a substância comporta-se como um gás ideal, em A é um líquido puro
  - O calor latente ao longo de AB é  $200 \text{ cal/mol}$
  - $T_2 = 300 \text{ K}$ ;  $T_1 = 150 \text{ K}$ ;  $V_A = 0.5 \text{ L}$ ;  $V_B = 1 \text{ L}$ ;  $V_C = 2.71828 \text{ L}$
- Calcule o trabalho realizado pelo ciclo.



76. (\*) a) Considere um gás ideal monoatômico que faz um ciclo de Carnot reversível funcionando entre uma fonte quente a temperatura  $T_1$  e uma fonte fria a temperatura  $T_2 < T_1$ .
- a.1) Calcule o calor recebido pelo gás em cada um dos ramos do ciclo [apresente os resultados em função das temperaturas e volumes].
- a.2) Determine o rendimento do motor.

b) Na prática, um ciclo de Carnot reversível é completamente inútil, pois os fluxos de calor de e para o gás são demasiado lentos e o processo leva um infinidade de tempo. Assim, para que o motor produza trabalho em tempo útil, mantém-se sempre uma diferença de temperatura entre o gás e as fontes.

Considere então um ciclo do tipo Carnot, em que o gás sofre duas transformações isotérmicas e duas adiabáticas, mas em que está a uma temperatura  $T_{10}$  quando absorve calor de uma fonte de temperatura  $T_1$ , com  $T_{10} < T_1$ , e está a uma temperatura  $T_{20}$  quando rejeita calor para uma fonte de temperatura  $T_2$ , com  $T_{20} > T_2$ .

Tipicamente, as taxas de transferência de calor entre dois corpos em contacto são proporcionais à diferença de temperatura entre eles. Assim, neste caso teremos  $\frac{Q_1}{\Delta t} = K(T_1 - T_{10})$  e  $\frac{Q_2}{\Delta t} = K(T_{20} - T_2)$ , onde  $K$  constante e se assume que os dois processos levam o mesmo tempo  $\Delta t$ . Admita que ao longo do ciclo só há produção de entropia nos processos de transferência de calor.

b.1) Qual a variação de entropia do gás ao fim de um ciclo?

b.2) Utilize o resultado da alínea anterior para mostrar que  $\frac{T_1}{T_{10}} + \frac{T_2}{T_{20}} = 2$ .

b.3) Assumindo que os processos adiabáticos são muito rápidos comparando com  $\Delta t$ , obtenha a potência fornecida por um motor funcionando nestas condições,  $W/2\Delta t$ , em termos de  $K$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{10}$  e  $T_{20}$ .

Em seguida elimine  $T_{20}$  usando a alínea anterior e mostre que

$$\frac{W}{\Delta t} = K \frac{-2T_{10}^2 + 3T_1T_{10} + T_2T_{10} - T_1^2 - T_1T_2}{2T_{10} - T_1}.$$

b.4) Muitas vezes é desejável otimizar o motor em termos da potência que fornece e não em termos do seu rendimento. É fácil mostrar que a potência fornecida é máxima quando  $T_{10} = \frac{1}{2}(T_1 + \sqrt{T_1T_2})$ . Obtenha o valor de  $T_{20}$  correspondente em função de  $T_1$  e  $T_2$  e verifique que o rendimento máximo deste motor é  $\eta = 1 - \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1}}$ . Calcule o rendimento para as condições típicas de funcionamento duma central a carvão,  $T_1 = 600$  °C e  $T_2 = 25$  °C e compare com o de um motor de Carnot.

**Nota:** O rendimento de uma central a carvão real é tipicamente da ordem dos 40%.

77. (★) Nos anos 1880s o Engenheiro inglês James Atkinson desenhou e construiu um motor de combustão mais eficiente que os motores baseados no ciclo de Otto, consistindo numa compressão adiabática (1 → 2), adição de calor isocórica (isométrica) (2 → 3), uma expansão adiabática (3 → 4), e rejeição de calor isobárica (4 → 1). Assuma que todas as transformações são reversíveis.

Na região típica de funcionamento do ciclo (temperaturas entre 300 e 2200 K), as capacidades caloríficas molares a volume e a pressão constantes podem aproximar-se por

$$\begin{aligned} C_v &= a_v + k_1T, \\ C_p &= a_p + k_1T, \end{aligned}$$

onde  $a_v$ ,  $a_p$  e  $k_1$  são constantes.

- (a) Represente o ciclo nos diagramas  $P - V$  e  $T - S$ .  
 (b) Mostre que o rendimento é dado por

$$\eta = \frac{a_v(T_3 - T_2) - a_p(T_4 - T_1) + 0,5k_1(T_3^2 + T_1^2 - T_2^2 - T_4^2)}{a_v(T_3 - T_2) + 0,5k_1(T_3^2 - T_2^2)}.$$

- (c) Que valores devem tomar  $a_v$ ,  $a_p$  e  $k_1$  se o fluido se comportar como um gás ideal diatómico?  
 (d) Nas condições da alínea anterior, calcule o rendimento do ciclo supondo que  $T_1 = 350$  K,  $V_1/V_2 = 5$  e  $T_3 - T_2 = 1500$  K.  
 (e) Compare o resultado da alínea anterior com o rendimento dum motor de Carnot operando entre as mesmas temperaturas extremas.

78. Pretende usar-se dois corpos iguais, de volume constante, com capacidade calorífica  $C$ , inicialmente às temperaturas  $T_1$  e  $T_2 > T_1$ , para fazer subir um elevador, retirando energia do sistema termodinâmico (pode imaginar que coloca uma máquina térmica a funcionar entre os dois corpos, extraindo trabalho enquanto  $T_1 \neq T_2$ , não havendo quaisquer outras trocas de energia). Para volume constante, a equação fundamental do sistema é  $U = CT$ .

- Mostre que se a temperatura final dos dois corpos for  $T_f$ , o trabalho que pode ser fornecido ao sistema mecânico (o elevador) é  $W = C(T_1 + T_2 - 2T_f)$ .
- Determine a variação de entropia do sistema, para uma temperatura final  $T_f$  conhecida.
- Determine a temperatura  $T_f$  que corresponde ao trabalho máximo que o sistema pode fornecer.

[Nota: se não resolveu a alínea anterior considere  $\Delta S = C(T_f^2 - T_1 T_2)$ ]

## 2.7 Potenciais Termodinâmicos. Relações de Maxwell

79. Considerando o número de partículas no sistema fixo, uma das identidades termodinâmicas é  $dU = TdS - PdV$ . Indique, justificando, qual ou quais das seguintes afirmações são verdadeiras:

- A identidade pode aplicar-se a quaisquer transformações entre estados de equilíbrio.
- A identidade só se pode aplicar a transformações reversíveis.
- $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ .
- $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ .

80. Um cilindro de um motor de combustão interna contém  $2450 \text{ cm}^3$  de produtos gasosos da combustão, a  $867^\circ\text{C}$  e a  $7 \text{ bar}$ , imediatamente antes da abertura da válvula de escape. Admitindo que pode considerar os produtos da combustão como um gás ideal diatómico, determine o trabalho máximo que pode realizar quando os gases são libertados para a ambiente exterior, a  $P_0 = 1.013 \text{ bar}$  e  $T_0 = 300 \text{ K}$ .

81. A electrólise consiste na separação da água em oxigénio e hidrogénio,  $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ , fazendo passar uma corrente eléctrica através da água. Considere que o processo ocorre à pressão atmosférica e à temperatura de  $298 \text{ K}$ . Nestas condições, a entalpia desta reacção é  $\Delta H = 286 \text{ kJ/mol}$ . Sabendo que as entropias molares relevantes são  $S(H_2O) = 70 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ ,  $S(H_2) = 131 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$  e  $S(O_2) = 205 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ , calcule o trabalho eléctrico que tem que fornecer para decompor uma mole de água. Qual a variação da energia interna do sistema?

82. A energia interna de um gás de fotões pode obter-se a partir da radiação do corpo negro e é dada por  $U = aVT^4$ , onde  $a = 7.56 \times 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{K}^{-4} \cdot \text{m}^{-3}$ .

- Calcule a capacidade calorífica a volume constante,  $C_V$ , e mostre que tem o comportamento imposto pela terceira lei da termodinâmica.
- Determine a entropia  $S = S(V, T)$ .
- Obtenha a energia livre de Helmholtz.
- Determine a equação de estado do gás de fotões  $P = P(V, T)$  e verifique que  $P = \frac{U}{3V}$ .
- Mostre que uma transformação isentrópica é caracterizada por  $PV^{4/3} = \text{cte}$ .

83. Para qualquer sistema:

- Escreva as expressões que permitem calcular a entropia e a pressão a partir da energia livre de Helmholtz e mostre que  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ .
- Considere  $S = S(V, T)$  e  $U = U(V, T)$  e escreva as respectivas diferenciais  $dS$  e  $dU$ . Substitua  $dS$  em  $dU = TdS - PdV$ , e mostre que  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$
- Utilize a expressão da alínea anterior para mostrar que num gás ideal ( $PV = NkT$ ),  $U$  só depende da temperatura.

d) Mostre que a expressão mais geral para a equação de estado,  $P(V, T)$ , consistente com um sistema cuja energia interna dependa apenas da temperatura, é dada por  $P(V, T) = f(V)T$ , onde  $f(V)$  é uma função que só depende de  $V$ .

84. Uma substância tem as seguintes propriedades: a uma temperatura constante  $T_0$ , o trabalho que realiza numa expansão reversível de  $V_0$  a  $V$  é dado por  $W = RT_0 \log\left(\frac{V}{V_0}\right)$  e a entropia é dada por  $S = R\frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a$  com  $T_0$ ,  $V_0$ , e  $a$  constantes.

- Calcule a energia livre de Helmholtz  $F(V, T)$ .
- Obtenha a equação de estado  $P(V, T)$ .
- Calcule o trabalho reversível a uma temperatura arbitrária  $T$ .

85. (★) A entropia de um buraco negro sem carga e sem rotação (Schwarzschild) foi calculada por Stephen Hawking,

$$S = \frac{kc^3 A}{4G\hbar},$$

onde  $A = 4\pi R_S^2$  é a área da superfície do buraco negro,  $R_S = 2GM/c^2$  é o raio do buraco negro de massa  $M$  e a energia interna do buraco negro é  $E = Mc^2$ .

a) Mostre que a temperatura do buraco negro é dada por

$$T = \frac{\hbar c^3}{8\pi kGM}.$$

**Nota:** Comece por substituir  $M$  pela expressão em termos da energia. Note ainda que  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

b) Calcule a capacidade calorífica do buraco negro. Quando o buraco negro perde energia, a sua temperatura aumenta, diminui, ou mantém-se constante?

c) A grande descoberta de Stephen Hawking é que um buraco negro *radia*, como se fosse um corpo negro à temperatura  $T$ . Quando um buraco negro radia, perde massa.

i) Escreva a lei de Stefan-Boltzmann e indique o significado de todas as grandezas nela envolvidas.

ii) Use a lei de Stefan-Boltzmann para mostrar que a taxa a que o buraco negro perde massa sob a forma de radiação é dada por

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\sigma \hbar^4 c^6}{256\pi^3 k^4 G^2} \frac{1}{M^2},$$

onde  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann.

86. (★) A energia livre de Helmholtz de um cristal onde os iões têm apenas dois estados quânticos é dada por

$$F = -NkT \log \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right]$$

onde  $\varepsilon$  é a energia do nível superior (sendo a energia do estado fundamental nula).

- Obtenha a entropia do sistema,  $S$ .
- Obtenha a energia interna do sistema.
- Mostre que a capacidade calorífica em função da temperatura é dada por

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2}$$

onde  $x = \varepsilon/kT$ .

d) Calcule os valores limite de  $C_V$  quando  $T \rightarrow 0$  e  $T \rightarrow \infty$  e mostre que há forçosamente uma temperatura para a qual  $C_V$  é máximo. Este fenómeno é conhecido como anomalia de Schottky. Interprete o resultado.

e) Mostre que para  $x \gg 1$  se tem aproximadamente  $C_V/Nk \simeq x^2/e^x$ . Verifique que nesse caso a temperatura correspondente à anomalia de Shottky seria  $kT = (1/2)\varepsilon$ .

87. Considere um gás de electrões num recipiente fechado a temperatura e volume constantes, com  $N_-$  electrões e  $N_+$  positrões. Demonstre que a soma do potencial químico dos electrões e positrões é 0.
88. Num sistema aberto, que pode trocar energia e partículas com o exterior, muitas vezes é útil trabalhar com  $V$ ,  $T$  e  $\mu$  como variáveis independentes. Para isso introduz-se o *potencial de Landau*, ou “grande potencial”, definido como

$$\Omega(V, T, \mu) = U(S, V, N) - TS - \mu N .$$

- (a) Calcule a diferencial  $d\Omega$  e verifique que as variáveis naturais associadas ao potencial de Landau são efectivamente  $V$ ,  $T$  e  $\mu$ .
- (b) Mostre que  $\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V, \mu}$ .
89. A radiação pode ser tratada termodinamicamente como um gás de fotões com energia interna  $U(V, T) = u(T)V$ , pressão  $P = u(T)/3$  e potencial químico  $\mu = 0$ , onde  $u(T)$  é a densidade de energia.

- (a) Obtenha a expressão geral

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

- (b) Mostre que em qualquer sistema termodinâmico o potencial químico corresponde à energia livre de Gibbs por parícula.
- (c) i. Mostre que a entropia é dada por  $S(V, T) = \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} V$ .  
 Recorde que deve ter  $S(V, T=0) = S(V=0, T) = 0$ .
- ii. Calcule explicitamente a energia livre de Gibbs e verifique que obtém o resultado esperado.
- iii. Mostre que a capacidade calorífica a volume constante é  $C_V = 3S$   
 [Sugestão: escreva  $U = U(P, V)$  e utilize a relação de Maxwell apropriada].
- iv. Qual o valor da capacidade calorífica a pressão constante?  
 [Sugestão: pode obter o resultado sem fazer quaisquer cálculos].

## 2.8 Gases reais. Gás de van der Waals

90. Calcule a pressão do ar para uma temperatura de  $0^\circ C$  e para um volume de  $0.1 L$ , considerando o ar como um gás ideal ou um gás de van der Waals, assumindo: i) 1 mole; ii)  $P = 1 \text{ atm}$  para o gás ideal.

**Nota:** Aproxime o ar a  $N_2$  e as constantes  $a = 1.35 L^2 atm/mol^2$  e  $b = 0.039 L/mol$ .

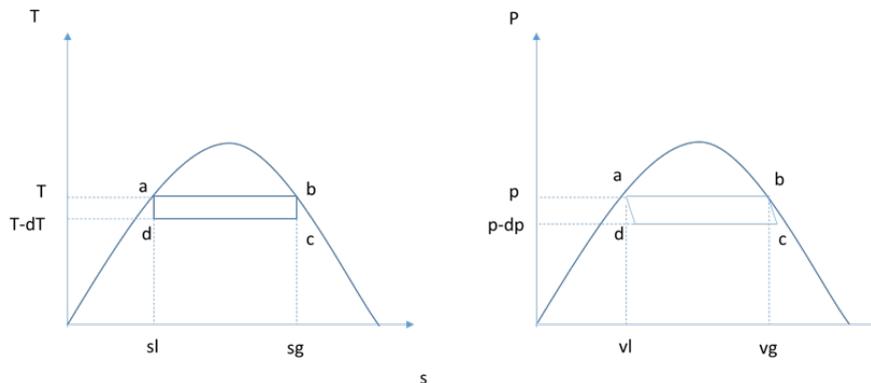
91. Determine a entropia de um gás de van der Waals  $S = S(T, V)$ .
92. Determine a temperatura  $T_c$ , a pressão  $p_c$  e o Volume  $V_c$  do ponto crítico de um gás de van der Waals e calcule o rácio  $\frac{p_c V_c}{RT_c}$ .
- Nota:** Relembre que o ponto crítico é um ponto de inflexão e por isso a primeira e a segunda derivada da pressão em ordem ao volume são nulas.
93. Determine a variação de temperatura de um gás de van der Waals a sofrer uma expansão de Joule / expansão livre.
94. (★)

- (a) Partindo da definição da energia livre de Helmholtz, obtenha a relação de Maxwell  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

- (b) Um gás de  $N$  partículas obedece à equação de estado  $P(V - Nb) = Nk_B T$ . O número de partículas mantém-se fixo.
- Descreva as diferenças entre esta equação de estado e do gás ideal e indique qualitativamente o seu significado físico.
  - Mostre que a energia interna  $U$  depende apenas da temperatura.  
[Sugestão: considere  $S = S(T, V)$  e calcule  $dU$ ]
  - Mostre que a equação de estado se pode escrever na forma de uma expansão de virial,  $\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + B_2(T)\frac{Nb}{V} + \dots$  e calcule  $B_2(T)$ . Comente o resultado, em particular o sinal de  $B_2(T)$ .

## 2.9 Transições de fase. Equação de Clausius-Clapeyron

95. Determine a temperatura de ebulição de água numa panela de pressão, sabendo que a pressão no seu interior atinge 2 atm.
96. Sabendo que a temperatura do gelo num ring de patinagem é de  $-7^\circ\text{C}$ , determine qual poderá ser a área máxima que a lâmina dos patins para que a pressão exercida por uma pessoa com 50 kg de massa seja suficiente para baixar o ponto de fusão do gelo abaixo da temperatura do gelo no ring. Considere a massa específica da água líquida  $1\text{ g/cm}^3$  e a do gelo  $0.92\text{ g/cm}^3$ .
97. Numa subida ao Evereste, os alpinistas fazem chá a 3000 m de altitude.
- Qual a pressão atmosférica a esta altitude
  - A que temperatura ferve a água?
- Nota:** Considere  $P_0 = 101325\text{ Pa}$ ,  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{ar} = 1.2754\text{ kg/m}^3$ .
98. (★) As densidades do gelo e da água a  $0^\circ\text{C}$  são  $0,91671$  e  $0,99984\text{ g/cm}^3$ , respectivamente, e o calor latente de fusão do gelo é  $6\text{ kJ/mol}$ .
- Represente esquematicamente o diagrama de transição de fase no plano  $P - T$ .
  - Determine o declive da linha de transição de fase sólido-líquido da água junto ao ponto triplo no diagrama  $P - T$ .
  - Estime a que pressão se deve trabalhar para baixar o ponto de fusão do gelo em  $1^\circ\text{C}$ .
99. Obtenha a equação de Clausius-Clapeyron a partir da aplicação de um ciclo de Carnot num fluido em mudança de fase.
- Nota:** Relacione a expressão de rendimento geral  $\eta = W/Q$  e do trabalho desenhados troços “da” e “bc”



100. Determine a equação no plano  $p-T$  da mudança de fase entre o estado líquido-gasoso de uma substância.
- Nota:** Integre a Clausius-Clapeyron para obter uma expressão  $p(T)$ .

101. (★) Num circuito de refrigeração, utiliza-se amoníaco ( $NH_3$ ) como fluido refrigerante fazendo-o circular entre uma câmara fria e um dissipador exterior. Neste processo, o amoníaco gasoso e arrefecido passa no interior da câmara absorvendo calor. Depois de comprimido a alta pressão, o amoníaco dissipa calor no exterior até que liquefaz. à pressão atmosférica, o amoníaco líquido ( $\rho = 682 \text{ kg/m}^3$ ) vaporiza à temperatura de  $-33.5 \text{ }^\circ\text{C}$  e tem um calor latente de vaporização de  $1371 \text{ kJ/kg}$ .

a) Admita que no interior da câmara fria o amoníaco se encontra no estado gasoso, à pressão atmosférica e à temperatura de vaporização do  $NH_3$ . Qual é a massa específica do amoníaco nessas condições?

**Nota:** Massa molar do amoníaco:  $17 \text{ g/mol}$

b) Sabendo que no circuito de refrigeração a temperatura do amoníaco liquefeito é de  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ , determine a pressão mínima de compressão que terá de ser utilizada.

## 2.10 Ciclo de Rankine

102. Suponha que um ciclo de Rankine opera entre uma pressão mínima de  $0,023 \text{ bar}$  (onde a temperatura de ebulição é de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e uma pressão máxima de  $300 \text{ bar}$ , sendo a temperatura máxima do vapor sobreaquecido de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Utilize os valores das tabelas em anexo para calcular o rendimento do ciclo. Compare com o rendimento de um ciclo de Carnot operando entre as mesmas temperaturas extremas.

**Nota:**  $1\text{bar} = 105 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$ .

As tabelas seguintes apresentam valores para  $1 \text{ kg}$  de fluido. A primeira refere-se às propriedades da água/vapor saturados, e a segunda às propriedades do vapor sobreaquecido.

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P$ (bar)	$H_{\text{water}}$ (kJ)	$H_{\text{steam}}$ (kJ)	$S_{\text{water}}$ (kJ/K)	$S_{\text{steam}}$ (kJ/K)
0	0.006	0	2501	0	9.156
10	0.012	42	2520	0.151	8.901
20	0.023	84	2538	0.297	8.667
30	0.042	126	2556	0.437	8.453
50	0.123	209	2592	0.704	8.076
100	1.013	419	2676	1.307	7.355

$P$ (bar)		Temperature ( $^\circ\text{C}$ )				
		200	300	400	500	600
1.0	$H$ (kJ)	2875	3074	3278	3488	3705
	$S$ (kJ/K)	7.834	8.216	8.544	8.834	9.098
3.0	$H$ (kJ)	2866	3069	3275	3486	3703
	$S$ (kJ/K)	7.312	7.702	8.033	8.325	8.589
10	$H$ (kJ)	2828	3051	3264	3479	3698
	$S$ (kJ/K)	6.694	7.123	7.465	7.762	8.029
30	$H$ (kJ)		2994	3231	3457	3682
	$S$ (kJ/K)		6.539	6.921	7.234	7.509
100	$H$ (kJ)			3097	3374	3625
	$S$ (kJ/K)			6.212	6.597	6.903
300	$H$ (kJ)			2151	3081	3444
	$S$ (kJ/K)			4.473	5.791	6.233

103. Uma turbina a vapor opera em regime permanente e recebe um fluxo de  $1 \text{ kg/s}$  de vapor de água saturado a  $30 \text{ atm}$ , fornecendo  $304.2 \text{ kW}$  de potência. A pressão à saída da turbina é de  $1 \text{ atm}$ . Admita que a turbina se encontra num sistema que pode ser aproximadamente descrito por um ciclo de Rankine simples ideal.

a) Esboce o ciclo no diagrama T-S.

- b) Estime aproximadamente a entalpia específica da água líquida saturada a 1 atm, utilizando como referência uma entalpia específica de 0 kJ/kg para a água líquida a 0 °C e a 1 atm.
- c) Determine a fracção de vapor e a fracção de líquido à saída da turbina.

	$H_{liqsat}$ (kJ/kg)	$H_{vapsat}$ (kJ/kg)
1 atm	419.1	2657.4
30 atm	1008.4	2804.2

## 2.11 Condução de calor

104. Uma vidraça tem  $3.00 \text{ m}^2$  de superfície e  $6 \text{ mm}$  de espessura. Se a diferença de temperatura entre as duas faces for de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , calcule a taxa de transferência de energia através da vidraça. Considere que a condutividade térmica do vidro é  $0.8 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .
105. Uma parede é formada por duas camadas. Uma é de betão e tem a espessura de  $0.1 \text{ m}$ . A outra é de madeira e tem a espessura de  $0.05 \text{ m}$ . A temperatura interior é de  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura exterior é de  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- a) Calcule a potência transferida para o exterior por unidade de área.
- b) Calcule a temperatura na superfície de contacto entre o betão e a madeira.
- Nota:** As condutividades térmicas em  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  são: 0.8 (betão) e 0.08 (madeira).
106. Considere que o fluxo de calor através de uma placa de madeira com a espessura de  $5 \text{ cm}$  é de  $40 \text{ W/m}^2$ , quando a temperatura da superfície exterior é igual a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura da superfície interior é igual a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- a) Determine a condutividade térmica da madeira.
- b) Calcule o fluxo de calor nas mesmas condições, considerando que a placa é agora uma placa composta de 3 camadas: uma de madeira de espessura de 2cm, uma camada de ar de 1 cm e outra camada de madeira de 2cm.
- Nota:** Considere a condutividade térmica do ar igual a  $0.023 \text{ W/mK}$ .
107. Considere uma parede plana vertical com uma espessura de  $0.4 \text{ m}$ , condutibilidade térmica de  $2.3 \text{ W/mK}$  e área superficial de  $20 \text{ m}^2$ . O lado esquerdo da parede é mantido a uma temperatura constante de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto o lado direito perde calor por convecção para o ar vizinho, que se encontra a uma temperatura de  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  e é caracterizado por um coeficiente de convecção de  $24 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Assuma regime permanente e condutibilidade térmica constante.
- a) Determine o perfil de temperatura na parede.
- b) Determine a taxa de transferência de calor através da parede.
108. Uma sala é aquecida de forma a ter uma temperatura constante e igual a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . No exterior, a temperatura ambiente é  $12 \text{ }^\circ\text{C}$ . A janela da sala, com uma área de  $1 \text{ m}^2$ , é composta de dois vidros separados por uma caixa de ar de  $1 \text{ cm}$  (janela de vidro duplo). Os vidros da janela têm uma espessura de  $4 \text{ mm}$ . A condutividade térmica do vidro é igual a  $0.8 \text{ W/(m}^\circ\text{C)}$ , o coeficiente de transmissão de calor por convecção na face interior da janela é  $8 \text{ W/(m}^2 \text{ }^\circ\text{C)}$ , na face exterior da janela é  $25 \text{ W/(m}^2 \text{ }^\circ\text{C)}$  (há vento! — convecção forçada) e na caixa de ar é  $7 \text{ W/(m}^2 \text{ }^\circ\text{C)}$ .
- a) Calcule o fluxo de calor por unidade de tempo que sai da sala pela janela.
- b) Esboce graficamente como varia a temperatura, desde o interior até ao exterior através da janela.
- c) Vamos agora ter em conta a caixilharia da janela. A caixilharia ocupa 10% da área total da janela, tem uma espessura de  $2.5 \text{ cm}$  e é de alumínio, tendo uma condutividade equivalente (tendo em conta que não é maciço!) de  $5 \text{ W/(m}^\circ\text{C)}$ . Calcule o fluxo de calor por unidade de tempo, tendo em conta o efeito da caixilharia.

d) Esboce graficamente a variação da temperatura como em b), mas ao longo da caixilharia, e compare. O que acha que pode acontecer na superfície interior da caixilharia?

e) Faça um gráfico do fluxo de calor que sai pela janela por unidade de tempo, em função da diferença de temperatura entre o exterior e o interior (sugestão: calcule a resistência térmica total da janela, tendo em atenção que pode considerar o caixilho em paralelo com o vidro duplo e tendo atenção às respectivas áreas). Sugira uma forma de medir experimentalmente o coeficiente de transmissão térmica de um elemento construtivo não homogéneo (porta, janela, parede, etc).

f) Para manter a sala a  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é utilizada uma bomba de calor com  $\text{COP}=4$ , com uma potência elétrica de  $1.2\text{ kW}$ . Durante quanto tempo é necessário a bomba de calor funcionar para compensar as perdas de calor durante uma hora?

109. Um vaso esférico oco de raio interior  $a$  e raio exterior  $b$  tem uma parede com condutividade térmica  $k$ . Se o seu interior estiver à temperatura  $T_a$  e o seu exterior à temperatura  $T_b$ , calcule o calor por unidade de tempo que é trocado entre o interior e o exterior.

110. Um tubo de aquecimento com  $3\text{ cm}$  de diâmetro onde circula água a  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  está envolvido por um isolante elastomérico com condutividade térmica  $0.034\text{ Wm}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  e com  $15\text{ mm}$  de espessura. Se a temperatura exterior for de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  qual é a potência transferida para o exterior por unidade de comprimento do tubo?

111. (★) Um avião a jacto comercial tem uma forma aproximadamente cilíndrica com  $35\text{ m}$  de comprimento e cerca de  $2.5\text{ m}$  de raio interior. As paredes são revestidas com um material isolante de  $6\text{ cm}$  de espessura e condutibilidade térmica  $k = 4 \times 10^{-5}\text{ cal}/(\text{scm}^{\circ}\text{C})$ . A temperatura no interior deve ser mantida a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  enquanto a temperatura exterior é cerca de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Qual é a taxa de aquecimento necessária para manter a temperatura interior da cabine?

112. Uma garrafa termo é aproximadamente cilíndrica com cerca de  $30\text{ cm}$  de altura,  $4\text{ cm}$  de raio interior e  $4.5\text{ cm}$  de raio exterior. O revestimento termicamente isolante caracteriza-se por uma condutibilidade térmica  $k = 2 \times 10^{-5}\text{ cal}/(\text{s} \cdot \text{cm} \cdot ^{\circ}\text{C})$ . Se um litro de café a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  for colocado no seu interior e se a temperatura exterior for de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quanto tempo é necessário para o café arrefecer até  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

**Nota:** Despreze as trocas de calor pelo fundo e tampa do termo e admita que o café tem propriedades semelhantes à água.

113. (★) Um fio condutor cilíndrico de condutividade térmica  $\kappa$ , raio  $R$  e resistividade  $\rho$  transporta uma corrente eléctrica  $I$  uniformemente distribuída na secção. A densidade de corrente é então  $j = I/\pi R^2$ .

(a) Suponha que a superfície do condutor se encontra à temperatura  $T_0$ , imposta por arrefecimento a água. Sabendo que a potência gerada (quantidade de calor por unidade de tempo) no interior duma superfície cilíndrica de raio  $r$ , por unidade de comprimento, é dada por  $\frac{dQ}{dt}(r) = j^2 \rho \pi r^2$ , mostre que o perfil de temperatura no interior do condutor é dado por

$$T(r) = T_0 + \frac{\rho I^2}{4\pi^2 R^4 \kappa} (R^2 - r^2) .$$

(b) Suponha agora que o fio está em contacto com o ar (ou seja, sem arrefecimento forçado por água). A temperatura do ar exterior é  $T_{ar}$ . Sabendo que o coeficiente de convecção entre a superfície exterior do condutor e o ambiente é  $h_{ar}$ , determine a temperatura na superfície do condutor.

## 2.12 Corpo Negro. Radiação

114. A energia solar que atinge o topo da atmosfera tem a intensidade de  $1340\text{ Wm}^{-2}$ .

a) Calcule a temperatura de equilíbrio da Terra, se não existisse atmosfera.

b) De que modo a atmosfera altera o cálculo anterior?

115. Em 1964, Penzias e Wilson, ao medirem os sinais de rádio emitidos por uma galáxia, descobriram uma radiação de fundo correspondente a um corpo negro a 3K. Esta radiação encontra-se por todo o universo conhecido e é um dos factos que sugere a ocorrência de uma grande explosão inicial (o Big Bang).
- Calcule o comprimento de onda correspondente à intensidade máxima.
  - Calcule o fluxo de radiação do espaço estelar ( $W/m^2$ ).
116. A temperatura da pele humana é aproximadamente igual a  $35\text{ }^{\circ}C$ . Qual é o comprimento de onda para o qual se verifica o máximo da radiação emitida?
117. A radiação de fundo de micro-ondas presente no Universo identifica-se com a radiação emitida por um corpo negro com temperatura  $T_0 = 2.7\text{ K}$ . A teoria Cosmológica Padrão estima para o raio actual do Universo o valor  $R \approx 10^{15}\text{ m}$ . Consciente destes factos, um astrofísico pretende estimar a densidade de fotões presentes na radiação de fundo.
- Considerando o Universo como um corpo negro esférico calcule a potência por ele emitida.
  - Qual é o comprimento de onda da radiação de fundo com intensidade máxima?
  - Admitindo que todos os fotões da radiação de fundo têm o comprimento de onda obtido na alínea anterior, estime o número de fotões emitidos pelo universo por unidade de tempo.
118. O espectro da radiação solar tem um máximo para o comprimento de onda de  $483\text{ nm}$ .
- Admitindo que a radiação do Sol tem as mesmas características da emitida por um corpo negro, qual a temperatura da superfície do Sol?
  - Num dia de bom tempo, em que a temperatura da superfície da Terra seja de  $300\text{ K}$ , qual o comprimento de onda da radiação mais intensa emitida, na aproximação de que a superfície terrestre se comporta como um corpo negro?
  - Durante a noite, a temperatura que corresponde à radiação mais intensa emitida pelas estrelas, na nossa região da galáxia onde a Terra se encontra, é muito baixa, embora superior a  $3\text{ K}$ . Porque é que a superfície da Terra, não iluminada pelo Sol durante a noite, não tende a ficar a essa temperatura?
119. O pirómetro óptico é um aparelho que se destina a medir as temperaturas à distância, através da análise da radiação emitida pelos corpos.
- Sabendo que os comprimentos de onda da radiação de intensidade máxima emitida por 2 estrelas são, respectivamente,  $\lambda_1 = 45 \times 10^{-8}\text{ m}$  (cor azul) e  $\lambda_2 = 61 \times 10^{-8}\text{ m}$  (cor vermelha), diga a que temperatura se encontram. Assuma que a radiação emitida é a de um corpo negro.
  - Em qual das estrelas a potência emitida por unidade de superfície é maior? Quantas vezes maior?
120. Num quarto a cerca de  $29\text{ }^{\circ}C$ , a temperatura da superfície da pele de uma pessoa (cerca de  $1,5\text{ m}^2$ ), sem roupa e em repouso, é de  $33\text{ }^{\circ}C$ . A emissividade para as frequências na região do espectro visível varia com a cor da pele. No entanto, para a radiação emitida de maior intensidade (infravermelhos de grande comprimento de onda – faça as contas!) tem-se  $e \approx 1$  (corpo negro).
- Calcule a potência perdida por radiação. Note que a pessoa emite calor por radiação à temperatura do corpo, mas absorve radiação ambiente à temperatura do quarto.
  - Sabendo que a perda de calor por condução é desprezável, e que a perda por convecção, nestas condições, é de cerca de 50% do total, quantas calorias tem a pessoa de ingerir por dia só para assegurar o seu metabolismo nessas condições? (Suponha que a pessoa está todo o dia em repouso e não quer engordar...)
121. Um campista possui uma tenda que tem o tecto interior em plástico transparente. Numa noite de Verão, num vale da Serra da Estrela, decidiu não montar o tecto exterior e adormeceu a ver as

estrelas (o tecto interior é transparente!). Além disso, como estava uma temperatura agradável de  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , deitou-se em calções. A sua área de pele voltada para cima é  $0.9\text{ m}^2$  e a emissividade da pele é 0.9.

a) Sabendo que a superfície da pele do campista estava a uma temperatura de  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , calcule o comprimento de onda a que corresponde a intensidade máxima de radiação emitida pelo campista.

b) Calcule a energia perdida pelo campista por unidade de tempo devido às trocas de calor por radiação entre este e o céu. Suponha que o efeito do céu se traduz por uma fonte a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (se não houvesse atmosfera era  $\approx 3\text{ K}$ ), que actua na superfície da pele do campista.

c) O metabolismo de uma pessoa deitada fornece ao corpo uma potência de  $50\text{ W}$ . Calcule a temperatura de equilíbrio da pele do campista, se se desprezarem as trocas de calor com o ar ambiente e com o solo.

d) O campista acorda a meio da noite (enregelado!) e puxa um cobertor que tem a mesma emissividade da pele e uma espessura de  $2\text{ cm}$ . Que valor de condutividade térmica,  $k$ , tem de ter o cobertor para que o campista não sinta frio?

**Nota:** Lembre-se que o metabolismo fornece  $50\text{ W}$  e que a temperatura da superfície do cobertor tem que ser igual ao resultado da alínea c); se não respondeu considere  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

122. Um copo de água está colocado debaixo de uma lâmpada acesa, cujo filamento se encontra à temperatura  $T = 3200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A distância à lâmpada é  $50\text{ cm}$ . A área do filamento é  $10\text{ mm}^2$ . O copo é cilíndrico e tem de base  $50\text{ cm}^2$ .

a) Determine a potência emitida pelo filamento da lâmpada (considere o filamento como um corpo negro).

b) Qual o comprimento de onda correspondente à intensidade máxima de luz emitida?

c) Ao fim de quanto tempo a água começa a ferver se a temperatura inicial for  $T_{\text{agua}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o volume de água no copo  $V_{\text{agua}} = 100\text{ ml}$ ? (Considere que a água absorve toda a radiação que sobre ela incide e despreze as perdas de energia da água.)

123. (★) Em 2012 foi descoberto um sistema binário (duas estrelas que orbitam em torno uma da outra), formado pelas estrelas Kepler-47A e Kepler-47B, em torno das quais orbitam três planetas. Estamos interessados em verificar as condições de habitabilidade do planeta Kepler-47c.

Considere que o planeta está à distância  $d_A$  da estrela  $A$  e à distância  $d_B$  da estrela  $B$ . As temperaturas das superfícies das duas estrelas são  $T_A$  e  $T_B$  e os seus raios são  $R_A$  e  $R_B$ , enquanto o planeta tem raio  $R$ . Assumindo que o planeta se comporta como um corpo negro perfeito com temperatura uniforme, que as distâncias entre o planeta e os sóis variam tão lentamente no tempo que se podem considerar constantes, e negligenciando um possível efeito de bloqueio da luz de uma estrela pela outra:

(a) Obtenha a expressão para a temperatura estacionária do planeta em função de  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  e  $R$ ;

(b) Calcule a temperatura do planeta Kepler-47c, sabendo que tem um raio 4,6 vezes o raio da Terra,  $R_A$  e  $R_B$  são, respectivamente, 0,96 e 0,35 vezes o raio do Sol,  $T_A = 5636\text{ K}$ ,  $T_B = 3357\text{ K}$ , e a distância a ambas as estrelas é aproximadamente  $1\text{ AU}$ .

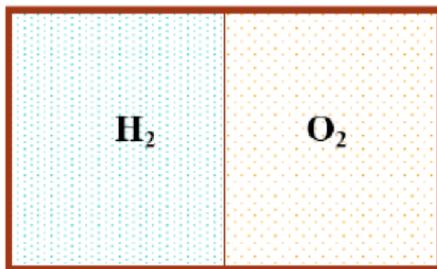
### 2.13 Microestados e macroestados. Factor de Boltzmann

124. Um sistema de  $N = 3$  partículas distinguíveis que se podem distribuir por três estados  $i = 1, 2, 3$ .

a) Qual é número total de microestados acessíveis ao sistema.

b) Indique qual(ais) é(são) o(s) estado(s) que corresponde(m) ao máximo e ao mínimo de entropia.

125. Imagine-se um sistema de  $N=4$  partículas, que está isolado. Os níveis de energia que podem ser ocupados pelas partículas são os níveis com energia:  $-1, 0, 1, 2$ , etc. Se a energia interna do sistema for  $U=3$ , calcule o número de microestados no caso:
- Clássico (Maxwell-Boltzmann)
  - Quântico (Bose-Einstein)
  - Quântico (Fermi-Dirac)
126. Considere um sistema de  $N = 6 \times 10^{23}$  partículas distinguíveis, as quais se podem distribuir em três estados  $i = 1, 2, 3$ .
- Suponha que o sistema se encontra isolado:
    - Escreva a expressão do número total de microestados acessíveis ao sistema.
    - Escreva a expressão geral da entropia do sistema, quando este se encontra num macroestado genérico com:
      - $N_1$  partículas no estado  $i=1$ ;
      - $N_2$  partículas no estado  $i=2$ ;
      - $N_3$  partículas no estado  $i=3$ ;
    - Apresente a(s) configuração(ões) microscópica(s) do sistema que corresponde(m) ao seu mínimo de entropia. Calcule esse valor mínimo.
    - Apresente a(s) configuração(ões) microscópica(s) do sistema que corresponde(m) ao seu máximo de entropia. Calcule esse valor máximo.
  - Suponha que os três estados do sistema correspondem de facto a três níveis de energia, tais que  $u_1 = 0$ ,  $u_2 = \varepsilon$  e  $u_3 = 2\varepsilon$ , com  $\varepsilon = 10^{-20} J$ . Nessas condições, admita que o sistema é posto em contacto com uma fonte de calor à temperatura  $T$ , evoluindo para um macroestado de equilíbrio correspondente a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann.
    - Calcule a ocupação média de cada nível de energia e a energia interna do sistema, nos seguintes limites:
      - Baixas temperaturas,  $T \rightarrow 0$ .
      - Altas temperaturas,  $T \rightarrow \infty$ .
    - Esboce o gráfico de  $N_i$  ( $i=1,2,3$ ) em função de  $T$ .
127. Calcule a razão entre o número de microestados acessíveis às moléculas de água após e antes da fusão dum cubo de gelo com  $100 g$ , a  $0^\circ C$ , para uma temperatura ambiente  $T_{amb} = 30^\circ C$ .
128. O recipiente da figura tem uma separação amovível entre duas partes com  $V = 0.5 m^3$  cada. Do lado esquerdo contém  $H_2$  à temperatura de  $0^\circ C$  e à pressão atmosférica. Do lado direito,  $O_2$  à mesma pressão e à mesma temperatura.



a) Quando se retira a partição e os gases se misturam, a entropia aumenta ou diminui? (responda sem fazer contas).

b) Assumindo que uma configuração microscópica é descrita pelo número de moléculas em células de volume  $h \ll V$ , onde  $h$  é uma constante, calcule a variação de entropia quando os gases se misturam completamente.

c) Este processo é reversível?

**Nota:** Recorde o exercício 48.

129. Considere um sistema com 5 níveis de energia,  $E_n = nE_1$  ( $n=0,1,\dots,4$  e  $E_1 = 0.01 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{21} \text{ J}$ ) em equilíbrio com uma fonte de calor à temperatura  $T = 205\text{K}$ .

a) Escreva a função de partição do sistema.

**Nota:** Utilize a expressão da soma da série geométrica para simplificar resultado,  $\sum_{n=0}^N r^n = \frac{r^{N+1}-1}{r-1}$ .

b) Calcule as probabilidades  $P_0, \dots, P_4$ , de encontrar uma partícula num dos estados  $0, \dots, 4$ .

c) Calcule a energia média de uma partícula do sistema.

Analise agora o problema como um problema de contagem de estados. Assim, suponha que tem 4 partículas distinguíveis (A, B, C, e D), distribuídas pelo 5 estados, sabendo que a energia total do sistema é de  $0,04 \text{ eV}$ :

d) Determine as configurações possíveis do sistema, e de quantas formas consegue realizar cada uma das configurações.

e) Determine a probabilidade de ter uma das partículas, por exemplo a partícula A, no estado  $n = 2$ . Compare com o de  $P_2$  obtido na alínea b). Comente o resultado.

130. Um sistema é constituído por dois spins A e B. Cada spin só pode ter dois estados ( $s_i = +1$  ou  $s_i = -1$ ) podendo tomar qualquer deles ao longo da evolução dos sistema.

a) Calcule o número de microestados do sistema.

b) Sabendo que a energia associada a cada microestado é  $E = -Js_1s_2 - H(s_1 + s_2)$  com J e H constantes, calcule a probabilidade de cada microestado quando o sistema está em contacto térmico com um reservatório à temperatura T.

131. (★) Considere dois sistemas isolados, A e B, cada um deles consistindo em duas partículas distinguíveis que se podem distribuir por um conjunto de níveis de energia discretos e equidistantes, de energias  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$

O subsistema A tem uma energia  $E_A = 3\varepsilon$ , enquanto o subsistema B tem uma energia  $E_B = \varepsilon$ .

a) Determine qual o número de microestados acessíveis a cada um dos subsistemas e qual o número total de microestados do sistema composto,  $\Omega_0$

b) Suponha agora que os dois subsistemas podem trocar energia entre si (mas não partículas!), mantendo-se a energia do sistema total constante  $E = E_A + E_B = 4\varepsilon$ . Nesta nova configuração, determine o número de microestados acessíveis para cada valor possível da energia no subsistema A.

[Sugestão: faça uma tabela em que, para cada valor de  $E_A = 0, 1, \dots, 4\varepsilon$ , marca quantos microestados há no subsistema A,  $\Omega_A(E_A)$ , qual a energia no subsistema B ( $E_B$ ), quantos microestados há no subsistema B,  $\Omega_B(E_B)$ , e quantos microestados há no sistema composto,  $\Omega(E, E_B)$ .]

c) Calcule as probabilidades de encontrar o subsistema A com cada valor possível de energia  $E_A$ ,  $P_A(E_A)$ .

d) Calcule a variação de entropia ao se retirar o isolamento térmico entre os dois sistemas.

e) Determine a probabilidade, de após se retirar o isolamento térmico entre os sistemas, o subsistema A aumentar, manter, e diminuir a sua energia. Comente o resultado.

132. (★) Um sistema é constituído por duas partículas que podem distribuir-se por 3 níveis, de energias  $\varepsilon$ ,  $3\varepsilon$  e  $5\varepsilon$ .
- Determine o número de microestados do sistema e a energia de cada um deles, considerando separadamente os casos em que tem bosões e fermiões. Qual o número médio de partículas que espera encontrar em cada nível no limite  $T \rightarrow 0$ ?
  - Considere agora apenas o caso em que tem um sistema de fermiões.
    - Calcule a probabilidade de cada microestado quando o sistema está em contacto com uma fonte de calor à temperatura  $T$ .
    - Calcule a energia média do sistema quando está em contacto com uma fonte de calor à temperatura  $T$ .
    - Obtenha o limite de altas temperaturas das probabilidades e energia que calculou nas alíneas anteriores. Comente os resultados.
    - Obtenha o limite de baixas temperaturas das probabilidades e energia que calculou anteriormente [Sugestão: identifique o termo dominante na função de partição]. Comente os resultados.
133. (★) Um sistema é formado por duas partículas idênticas, cada uma das quais pode ocupar um de três estados, cujas energias satisfazem  $\varepsilon_1 = 0 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ . As partículas não interagem entre si.
- Represente todos os estados de duas partículas acessíveis ao sistema, indicando a energia de cada estado, supondo que se trata de fermiões. Utilize a notação  $(n_1, n_2, n_3)$  para identificar cada estado, onde  $n_i$  é o número de ocupação do estado  $i$ . Indique que estado está ocupado quando  $T = 0$ .
  - Repita a alínea anterior, supondo que se trata de bosões.
  - Escreva a função de partição do conjunto canónico para cada um dos sistemas de duas partículas, supondo que se encontram à temperatura  $T$ .
  - Mantendo apenas os dois termos dominantes da função de partição, mostre que a energia interna do sistema é aproximadamente dada por  $U_F \simeq \varepsilon_2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2) \exp\left[-\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{kT}\right]$  e  $U_B \simeq \varepsilon_2 \exp\left[-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right]$ , respectivamente para os sistemas de Fermi e de Bose. Em que limite deve ser válida esta aproximação?  
 [Nota: em coerência com a aproximação sugerida, deve manter apenas dois termos no cálculo da energia interna.  
 Sugestão: para o cálculo de  $U_F$  negligencie os termos em  $\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{kT}\right)\right]^2$ .
  - Calcule a capacidade calorífica a partir do resultado da alínea anterior, indicando os respectivos zeros e máximos. Comente o resultado.
134. Determine a partir da função de distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann a expressão para a velocidade mais provável de uma espécie.
135. Mostre como poderia determinar que a energia média associada a um grau de liberdade de vibração é  $k_B T$  a partir do factor de Boltzmann.
136. a) Calcule o número de moléculas de ar que existem em  $1 \text{ cm}^3$ , em condições normais de pressão e temperatura.
- b) Calcule a energia cinética média e a velocidade quadrática média das moléculas do ar nessas condições,  $v_{qm}$ .
- Nota:** Considere o ar como um gás homogéneo de massa molecular 29 u.m.a.
- c) Calcule a probabilidade de uma molécula ter velocidade superior à velocidade quadrática média,  $P(v > v_{qm})$ .
- d) Quantas moléculas em  $1 \text{ cm}^3$  de ar têm velocidade superior à velocidade quadrática média?

137. O número de moléculas na alta atmosfera que atingem velocidades superiores à velocidade de escape do campo gravítico terrestre determina a abundância dos vários gases que compõem a atmosfera. A 500 km de altitude, a velocidade de escape é 11 km/s e a temperatura é de cerca de 600 K. Calcule:
- A energia cinética média das moléculas de  $H_2$  e  $O_2$  a essa temperatura. É igual ou diferente para os vários gases que a compõem?
  - A velocidade quadrática média para as moléculas de hidrogénio e para as moléculas de oxigénio.
  - A velocidade média e a velocidade mais provável nos dois casos.
  - Usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann, calcule a probabilidade de se ter  $v > v_{escape}$  nos dois casos. Que pode concluir sobre a abundância dos dois gases na atmosfera?
138. Titã é uma das luas de Saturno e a velocidade de escape à sua superfície é semelhante à da Lua. No entanto, o Titã tem uma atmosfera de metano ( $CH_4$ ) e amoníaco ( $NH_3$ ), e a Lua, como se sabe, não tem atmosfera. Sabendo que a velocidade de escape da Lua na face virada para o Sol é 2,4 km/s e a de Titã é 2,6 km/s e ainda que a temperatura à superfície da Lua na face virada para o Sol é 100 °C e a temperatura de Titã na face virada para o Sol é de -153 °C, explique porque é que a Lua não pode ter uma atmosfera semelhante. Justifique com cálculos: determine, por exemplo, a probabilidade de se ter  $v(CH_4) > v_{escape}$  num e noutro caso.
- Nota:** De facto, a atmosfera de Titã é muito semelhante em composição à atmosfera primordial da Terra, basicamente constituída por metano e amoníaco, tendo evoluído para a composição actual, devido ao aparecimento da vida.
139. A energia de ionização do hélio é  $E_{ionizacao} = 22 \text{ eV}$ . Discuta se espera que no interior do Sol, onde a temperatura é de cerca de  $2 \times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}$ , o hélio esteja ou não ionizado?
- Nota:**  $m_{He} = 4 \text{ u.m.a.}$  ;  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ .
140. O modelo de atmosfera isotérmica admite que, dentro das variações de altitude consideradas, o ar se comporta como um gás perfeito em equilíbrio térmico à temperatura T, sob a acção de um campo gravítico de aceleração constante g.
- Escreva a expressão da energia de cada partícula (de massa  $m$ ) do ar.
  - Obtenha a expressão da densidade do ar em função da altitude  $z$ .
141. Nos reactores nucleares utiliza-se como combustível urânio enriquecido no isótopo  $^{235}\text{U}$  (relativamente a  $^{238}\text{U}$ ). Um dos processos de enriquecimento é realizado através da difusão preferencial das moléculas de  $UF_6$  através de membranas. A massa molar do Fluor é 19 g/mole. Recorde que a massa molar dos isótopos  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  é de 235 e 238 g/mole, respectivamente.
- Determine a velocidade quadrática média de cada uma das moléculas de  $UF_6$  formadas com cada um dos isótopos de Urânio em estado gasoso num recipiente a  $T = 500 \text{ K}$ .
  - Determine a razão entre as taxas de difusão dos dois isótopos através do filtro, sabendo que é igual à razão entre as respectivas velocidades quadráticas médias. Se a temperatura do recipiente se reduzisse a metade, a razão entre as taxas de difusão era alterada? Admitindo que o compartimento da direita estava inicialmente vazio, e as concentrações iniciais dos dois isótopos iguais, em que compartimento se encontra uma maior concentração relativa de  $^{235}\text{U}$  após o instante inicial?
  - Caso o sistema de enriquecimento seja constituído por 10 estágios de filtragem semelhantes aos descrito, que enriquecimento máximo, em percentagem, espera poder obter no fim do processo?

### 3 Anexos

Saturated water—Temperature table

Temp., <i>T</i> °C	Sat. press., <i>P</i> <sub>sat</sub> kPa	Specific volume, m <sup>3</sup> /kg		Internal energy, kJ/kg			Enthalpy, kJ/kg			Entropy, kJ/kg · K		
		Sat. liquid, <i>v</i> <sub>f</sub>	Sat. vapor, <i>v</i> <sub>g</sub>	Sat. liquid, <i>u</i> <sub>f</sub>	Evap., <i>u</i> <sub>fg</sub>	Sat. vapor, <i>u</i> <sub>g</sub>	Sat. liquid, <i>h</i> <sub>f</sub>	Evap., <i>h</i> <sub>fg</sub>	Sat. vapor, <i>h</i> <sub>g</sub>	Sat. liquid, <i>s</i> <sub>f</sub>	Evap., <i>s</i> <sub>fg</sub>	Sat. vapor, <i>s</i> <sub>g</sub>
0.01	0.6117	0.001000	206.00	0.000	2374.9	2374.9	0.001	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
5	0.8725	0.001000	147.03	21.019	2360.8	2381.8	21.020	2489.1	2510.1	0.0763	8.9487	9.0249
10	1.2281	0.001000	106.32	42.020	2346.6	2388.7	42.022	2477.2	2519.2	0.1511	8.7488	8.8999
15	1.7057	0.001001	77.885	62.980	2332.5	2395.5	62.982	2465.4	2528.3	0.2245	8.5559	8.7803
20	2.3392	0.001002	57.762	83.913	2318.4	2402.3	83.915	2453.5	2537.4	0.2965	8.3696	8.6661
25	3.1698	0.001003	43.340	104.83	2304.3	2409.1	104.83	2441.7	2546.5	0.3672	8.1895	8.5567
30	4.2469	0.001004	32.879	125.73	2290.2	2415.9	125.74	2429.8	2555.6	0.4368	8.0152	8.4520
35	5.6291	0.001006	25.205	146.63	2276.0	2422.7	146.64	2417.9	2564.6	0.5051	7.8466	8.3517
40	7.3851	0.001008	19.515	167.53	2261.9	2429.4	167.53	2406.0	2573.5	0.5724	7.6832	8.2556
45	9.5953	0.001010	15.251	188.43	2247.7	2436.1	188.44	2394.0	2582.4	0.6386	7.5247	8.1633
50	12.352	0.001012	12.026	209.33	2233.4	2442.7	209.34	2382.0	2591.3	0.7038	7.3710	8.0748
55	15.763	0.001015	9.5639	230.24	2219.1	2449.3	230.26	2369.8	2600.1	0.7680	7.2218	7.9898
60	19.947	0.001017	7.6670	251.16	2204.7	2455.9	251.18	2357.7	2608.8	0.8313	7.0769	7.9082
65	25.043	0.001020	6.1935	272.09	2190.3	2462.4	272.12	2345.4	2617.5	0.8937	6.9360	7.8296
70	31.202	0.001023	5.0396	293.04	2175.8	2468.9	293.07	2333.0	2626.1	0.9551	6.7989	7.7540
75	38.597	0.001026	4.1291	313.99	2161.3	2475.3	314.03	2320.6	2634.6	1.0158	6.6655	7.6812
80	47.416	0.001029	3.4053	334.97	2146.6	2481.6	335.02	2308.0	2643.0	1.0756	6.5355	7.6111
85	57.868	0.001032	2.8261	355.96	2131.9	2487.8	356.02	2295.3	2651.4	1.1346	6.4089	7.5435
90	70.183	0.001036	2.3593	376.97	2117.0	2494.0	377.04	2282.5	2659.6	1.1929	6.2853	7.4782
95	84.609	0.001040	1.9808	398.00	2102.0	2500.1	398.09	2269.6	2667.6	1.2504	6.1647	7.4151
100	101.42	0.001043	1.6720	419.06	2087.0	2506.0	419.17	2256.4	2675.6	1.3072	6.0470	7.3542
105	120.90	0.001047	1.4186	440.15	2071.8	2511.9	440.28	2243.1	2683.4	1.3634	5.9319	7.2952
110	143.38	0.001052	1.2094	461.27	2056.4	2517.7	461.42	2229.7	2691.1	1.4188	5.8193	7.2382
115	169.18	0.001056	1.0360	482.42	2040.9	2523.3	482.59	2216.0	2698.6	1.4737	5.7092	7.1829
120	198.67	0.001060	0.89133	503.60	2025.3	2528.9	503.81	2202.1	2706.0	1.5279	5.6013	7.1292
125	232.23	0.001065	0.77012	524.83	2009.5	2534.3	525.07	2188.1	2713.1	1.5816	5.4956	7.0771
130	270.28	0.001070	0.66808	546.10	1993.4	2539.5	546.38	2173.7	2720.1	1.6346	5.3919	7.0265
135	313.22	0.001075	0.58179	567.41	1977.3	2544.7	567.75	2159.1	2726.9	1.6872	5.2901	6.9773
140	361.53	0.001080	0.50850	588.77	1960.9	2549.6	589.16	2144.3	2733.5	1.7392	5.1901	6.9294
145	415.68	0.001085	0.44600	610.19	1944.2	2554.4	610.64	2129.2	2739.8	1.7908	5.0919	6.8827
150	476.16	0.001091	0.39248	631.66	1927.4	2559.1	632.18	2113.8	2745.9	1.8418	4.9953	6.8371
155	543.49	0.001096	0.34648	653.19	1910.3	2563.5	653.79	2098.0	2751.8	1.8924	4.9002	6.7927
160	618.23	0.001102	0.30680	674.79	1893.0	2567.8	675.47	2082.0	2757.5	1.9426	4.8066	6.7492
165	700.93	0.001108	0.27244	696.46	1875.4	2571.9	697.24	2065.6	2762.8	1.9923	4.7143	6.7067
170	792.18	0.001114	0.24260	718.20	1857.5	2575.7	719.08	2048.8	2767.9	2.0417	4.6233	6.6650
175	892.60	0.001121	0.21659	740.02	1839.4	2579.4	741.02	2031.7	2772.7	2.0906	4.5335	6.6242
180	1002.8	0.001127	0.19384	761.92	1820.9	2582.8	763.05	2014.2	2777.2	2.1392	4.4448	6.5841
185	1123.5	0.001134	0.17390	783.91	1802.1	2586.0	785.19	1996.2	2781.4	2.1875	4.3572	6.5447
190	1255.2	0.001141	0.15636	806.00	1783.0	2589.0	807.43	1977.9	2785.3	2.2355	4.2705	6.5059
195	1398.8	0.001149	0.14089	828.18	1763.6	2591.7	829.78	1959.0	2788.8	2.2831	4.1847	6.4678
200	1554.9	0.001157	0.12721	850.46	1743.7	2594.2	852.26	1939.8	2792.0	2.3305	4.0997	6.4302

Pressure = 1000 kPa					
Press. kPa	Temp. °C	Specific Volume m <sup>3</sup> /kg	Internal Energy kJ/kg	Enthalpy kJ/kg	Entropy kJ/kg · K
P	T	v	u	h	s
1000	179.91	0.1944	2583.6	2778.1	6.5865
1000	200	0.2060	2621.9	2827.9	6.6940
1000	240	0.2275	2692.9	2920.4	6.8817
1000	280	0.2480	2760.2	3008.2	7.0465
1000	320	0.2678	2826.1	3093.9	7.1962
1000	360	0.2873	2891.6	3178.9	7.3349
1000	400	0.3066	2957.3	3263.9	7.4651
1000	440	0.3257	3023.6	3349.3	7.5883
1000	500	0.3541	3124.4	3478.5	7.7622
1000	540	0.3729	3192.6	3565.6	7.8720
1000	600	0.4011	3296.8	3697.9	8.0290
1000	640	0.4198	3367.4	3787.2	8.1290

Pressure = 150 kPa					
Press. kPa	Temp. °C	Specific Volume m <sup>3</sup> /kg	Internal Energy kJ/kg	Enthalpy kJ/kg	Entropy kJ/kg · K
P	T	v	u	h	s
150	111.37	1.159	2519.7	2693.6	7.2233
150	120	1.188	2533.3	2711.4	7.2693
150	160	1.317	2595.2	2792.8	7.4665
150	200	1.444	2656.2	2872.9	7.6433
150	240	1.570	2717.2	2952.7	7.8052
150	280	1.695	2778.6	3032.8	7.9555
150	320	1.819	2840.6	3113.5	8.0964
150	360	1.943	2903.5	3195.0	8.2293
150	400	2.067	2967.3	3277.4	8.3555
150	440	2.191	3032.1	3360.7	8.4757
150	500	2.376	3131.2	3487.6	8.6466
150	600	2.685	3301.7	3704.3	8.9101

## 4 Soluções

1)  $2 \times 10^9 J$

2) 9.86 kWh/dia

3) 2.64 kW (arrefecimento) e 3.37 kW (aquecimento)

4) 84 s

5) a)  $1.013 \times 10^5 Pa$ ;  $1.034 \times 10^4 kgF/m^2$

b)  $5.3 \times 10^{18} kg$

6)  $460 ^\circ C$

7)  $73 ^\circ C$

8) 306 N

9)  $63.4 ^\circ C$

10) a)  $22.4 dm^3$  ;  $24.1 dm^3$

b)  $1.25 kg/m^3$ ;  $0.8 m^3/kg$

c) Inversamente proporcional a T

11) a)  $2.973 \times 10^5 Pa$

b)  $dF = -1.487 \times 10^{-3} dy$ , com dy em m e dF em N

c)  $x'' = -(k/m)x$ ,  $k = 1.487 \times 10^{-3} N/m$  e  $m = 2 kg$

d)  $4.34 \times 10^{-3} Hz$

13) 1 m

14) a)  $3.1 \times 10^{-4} m$

b) Atrasa-se

c)  $1.55 \times 10^{-4} m$  e atrasa-se o mesmo

15) 1.2 cm

16) Por condução, o objeto metálico remove mais rapidamente o calor da nossa mão do que a caixa de ovos. Não.

17) a) 427 m

b) Igual

18) a)  $176 ^\circ C$

b)  $105.5 ^\circ C$

19) 14 h (aproximadamente um dia de Sol)

20)  $0.45 J/gK$

21)  $0.65 J/gK$

22)  $P = 70.14 kPa$ ;  $4.73 m^3$

23)  $1'51''$  e  $12'32''$

24) a) 450 cal

b) 1440 cal

25) 11 g

26) a)  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

b)  $13.4\text{ }^{\circ}\text{C}$

27) 58.4 g

28) a)  $5.2 \times 10^{23}$  fotões/s

b) 1.8 J

c) 56 m/s

29)  $P = 1,5\text{ kW}$

30)  $C_p = C_v + R$

31) a) 2.66 kJ

b) 40.6 kJ

c) 5.3 kJ

d) vapor

32) É mais adequado no contentor rígido. No caso do balão é necessário fornecer calor suficiente para aquecer o gás e ainda para o sistema realizar trabalho na expansão.

33) a)  $C_v = 20.69\text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ;  $C_p = 29.00\text{ J}/\text{K}$

b)  $28.92\text{ g}/\text{mol}$ ;  $1.29(3)\text{ g}/\text{m}^3$

c)  $0.72\text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g})$

34) a) diatómico

b) hidrogénio

35) a) 2 (gás diatómico)

b) 2 mol

36) a) 8.83 J

b) 14.03 J

c) aumenta ( $C_v(\text{O}_2)$  passa de  $5/2R$  para  $7/2R$ )

d) 9.87 J

37) b)  $W = -112.2\text{ kJ}/\text{kg}$

c)  $Q = \Delta U + W = (1583.9 - 2957.3) + (-112.22) = -1485.6\text{ kJ}/\text{kg}$

38) a)  $W = 170\text{ kJ}/\text{kg}$

b)  $Q = 2257\text{ kJ}/\text{kg}$

c)  $\Delta W = -2087.56\text{ kJ}/\text{kg}$

39) a) 1.09 m

b) 1.4 kJ

c) 1.4 kJ

40) a) Muito lentamente para poder aproximar os estados intermédios a estados de equilíbrio e com o sistema em contacto com uma fonte de calor a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

b) 2.73 kJ

c) 2.73 kJ (fornecido ao gás)

d) 1.59 kJ (realizado sobre o gás)

41) Consultar formulário para gases. Sólidos e líquidos:  $V_i = V_f \Rightarrow W = 0\text{ J}$

42) 0.27 cal/K; Não; Não

43) 1.45 cal/K

44)  $\Delta S(\text{agua}) = -293 \text{ cal/K}$ ;  $\Delta S(\text{agua}) = -1.45 \text{ kcal/K}$ ;  $\Delta S(\text{agua})$  diminui;  $\Delta S(\text{ambiente})$  aumenta

45) a)  $1.6 \times 10^3 \text{ kg}$

b)  $1.91 \times 10^6 \text{ J/K}$

46) a) 831.4 Pa, 200 K; 4157 J

b) 790.73 Pa, 190.2 K; 4360.7 J

c) 5.76 J/K e 4.72 J/K. No segundo caso, a variação de entropia é menor porque a expansão não é completamente livre, realizando algum trabalho

47) a) 12465 Pa

b) 25000 Pa

c)  $0.7 \text{ m}^3$

d) 6.2 J/K

48) Teste 1 2016/17

49)  $p_{He} = 2.03 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $p_{Ar} = 2 p_{He}$ ;  $T_{He} = T_{Ar} = 366.7 \text{ K}$ ;  $V_{He} = V_{Ar} = 0.15 \text{ m}^3$ ;  $\Delta S = 0.33 \text{ J/K}$

b)  $p_{He} = p_{Ar} = 3.05 \text{ Pa}$ ;  $\Delta S = 1.41 \text{ J/K}$ ;  $\Delta S = 15.9 \text{ J/K}$

50) a)  $\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q_{\text{sistema}}}{T_{\text{sistema}}} = \frac{-600 \text{ kJ}}{373,15 \text{ K}} = -1,61 \text{ kJ/K}$

b)  $\Delta S_{\text{exterior}} = \frac{Q_{\text{ar}}}{T_{\text{ar}}} = \frac{600 \text{ kJ}}{298,15 \text{ K}} = 2.01 \text{ kJ/K}$

c)  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{exterior}} = 0.40 \text{ kJ/K}$ , logo o processo é irreversível ( $\Delta S_{\text{total}} > 0$ )

51) a)  $\Delta S_A = \frac{Q_A}{T_A} = \frac{-2000 \text{ kJ}}{800 \text{ K}} = -2.5 \text{ kJ/K}$ ;  $\Delta S_B = \frac{Q_B}{T_B} = \frac{+2000 \text{ kJ}}{500 \text{ K}} = 4.0 \text{ kJ/K}$ ;  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_A + \Delta S_B = -2.5 + 4 = 1.5 \text{ kJ/K}$

b)  $S_A = \frac{Q_A}{T_A} = \frac{-2000 \text{ kJ}}{800 \text{ K}} = -2.5 \text{ kJ/K}$ ;  $\Delta S_B = \frac{Q_B}{T_B} = \frac{+2000 \text{ kJ}}{750 \text{ K}} = 2.7 \text{ kJ/K}$ ;  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_A + \Delta S_B = -2.5 + 2.7 = 0.2 \text{ kJ/K}$

52) Teste 1 2014/2015

53) Exame 2 2014/2015

54) Exame 1 2014/2015

55) a)  $\eta = W_{\text{ciclo}}/Q_H = (410 \text{ kJ})/(1000 \text{ kJ}) = 0.41$

b)  $\eta_{\text{max}} = 1 - T_F/T_Q = 1 - 300/500 = 0.4$  logo a máquina descrita pelo inventor não pode existir.

56) Teste 1 2016/17

57) a)  $\text{COP}_F = Q_F/W = (8000 \text{ kJ/h}) * (1/3600)/(0.893600 \text{ kJ/s}) = 2.5$

b)  $\text{COP}_{F_{\text{max}}} = T_C/(T_H - T_F) = 278.15/17 = 16.4$

58)  $P_1(V_2 - V_1) \ln(P_2/P_1)$

59) a)  $T_A = 478 \text{ K}$ ;  $T_B = 753 \text{ K}$ ;  $T_C = T_D = 1715 \text{ K}$

c)  $W = 50930 \text{ J}$

d)  $Q_{\text{for}} = 178480 \text{ J}$

60) a)  $V_2/V_1 = 0.61$

b)  $T_2/T_1 = 1.224$

c)  $W = -21.9 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 21.9 \text{ J}$ ,  $\Delta Q = 0 \text{ J}$

61) a) 20%

b)  $5 \times 10^4 \text{ J}$

62) a)  $7.7 \text{ }^\circ\text{C}$

b)  $6 \text{ }^\circ\text{C}$

c)  $T_1 = 331 \text{ }^\circ\text{C}$  (central térmica);  $T_1 = 245 \text{ }^\circ\text{C}$  (central nuclear)

- 63)** a) 4%  
 b)  $Q_1 = 1.26 \times 10^{10} \text{ J}$   
 c)  $1.1 \times 10^4 \text{ kg/s}$   
 d)  $Q_2 = 1.21 \times 10^{10} \text{ J}$   
 e)  $\Delta S/\Delta t$  (águas superficiais) =  $-4.16 \times 10^7 \text{ J/Ks}$ ;  $\Delta S/\Delta t$  (águas profundas) =  $4.16 \times 10^7 \text{ J/Ks}$

- 64)** a)  $T_A = 304.7 \text{ K}$ ;  $T_B = 1523 \text{ K}$ ;  $T_C = 914 \text{ K}$   
 b)  $W = 4052 \text{ J}$   
 c)  $Q_{rej} = -6964 \text{ J}$   
 d)  $\eta = 37\%$

- 65)** a)  $T_A = 300 \text{ K}$ ;  $P_A = 1 \text{ atm}$ ;  $V_A = 2.46 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ ;  $T_B = 393.1 \text{ K}$ ;  $P_B = 1.97 \text{ atm}$ ;  $V_B = 1.64 \times 10^{-2} \text{ m}^3$   
 b)  $P_C = P_B$ ;  $T_C = 1693.1 \text{ K}$ ;  $V_C = 7.068 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ ;  $P_D = P_A$ ;  $T_D = 1292 \text{ K}$ ;  $V_D = 0.106 \text{ m}^3$   
 c)  $Q_{AB} = 0$ ;  $Q_{BC} = 27.0 \text{ kJ}$ ;  $Q_{CD} = 0$ ;  $Q_{DA} = -20.6 \text{ kJ}$ ;  $\eta = 76.3\%$

- 66)** a)  $2.7 \times 10^{14} \text{ J}$   
 b) 75 h

**67)** b)  $1 - (1/\gamma)[(V_C/V_A)\gamma - (V_A/V_B)\gamma]/[(V_C/V_A) - (V_A/V_B)]$

- 68)** b)  $T_C = (3/2)T_A$ ;  $V_D = (3/2)V_A$   
 c) Nas fases AB e BC  
 d) É uma máquina frigorífica,  $W < 0$ , o ciclo é descrito no sentido anti-horário.

- 69)** a) 7.5  
 b)  $W = 133 \text{ J}$ ;  $Q_1 = 1133 \text{ J}$

- 70)** b) AB:  $Q=0$ ,  $\Delta S = 0$ ;  
 BC:  $Q=39907 \text{ J}$ ,  $\Delta S = 32.4 \text{ J/K}$ ;  
 CD:  $Q=0$ ,  $\Delta S = 0$ ;  
 DA:  $Q=19954 \text{ J}$ ,  $\Delta S = -32.4 \text{ J}$   
 c)  $53.2 \text{ J/K}$

- 71)** a) 7.5  
 b)  $W = 1.33 \times 10^5 \text{ J}$ ,  $Q = 1.133 \times 10^6 \text{ J}$   
 c)  $P = 73.9 \text{ W}$   
 d)  $2.78 \text{ g/s}$

- 72)** a)  $T_A = 366 \text{ K}$ ,  $T_B = 183 \text{ K}$ ,  $T_C = 305 \text{ K}$ ,  $T_D = 610 \text{ K}$   
 b)  $W_{AB} = 0 \text{ J}$ ,  $W_{BC} = 1013 \text{ J}$ ,  $W_{CD} = 0 \text{ J}$ ,  $W_{DA} = -2026 \text{ J}$ ,  $Q_{AB} = -3795 \text{ J}$ ,  $Q_{BC} = 3545 \text{ J}$ ,  $Q_{CD} = 6332 \text{ J}$ ,  $Q_{DA} = -7091 \text{ J}$   
 d) Frigorífico,  $\varepsilon = 9.75$

- 73)** a)  $\text{COP}_{BC_{max}} = \frac{T_H}{T_H - T_F} = \frac{294.15}{16} = 18.4$   
 $\text{COP}_{BC_{max}} = \frac{Q_H}{W_{ciclo}} \iff W_{ciclo_{ideal}} = \frac{Q_F}{\text{COP}_{BC_{max}}} = \frac{500}{18.4} = 27.2 \text{ MJ/dia}$ ;  $\text{COP} = 0.1 \text{COP}_{max}$ ;  $W = 272 \text{ MJ/dia}$   
 b)  $E = 1.5 \text{ kW} \times 50\% \times 24 \text{ h} = 18 \text{ kWh} = 64.8 \text{ MJ/dia}$   
 c)  $500/64.8 = 7.71 \approx 8$  radiadores  
 d) Electricidade gasta pelos radiadores (100% de eficiência):  $500 \text{ MJ}/3600 = 138.9 \text{ kWh}$   
 Electricidade da bomba de calor:  $271.7 \text{ MJ} = 271700 \text{ kJ}/3600 \text{ kJ/kWh} = 75.5 \text{ kWh}$   
 $\Delta \text{Custo} = 63.4 \text{ kWh} \times 0.14 \text{ €} = 8.876 \text{ €}$

**75)**  $W = 397.9 \text{ cal}$

**76)** Teste 1 2014/2015

**80)**  $W = 1716 \text{ J}$

81)  $W = 237 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta U = 282 \text{ kJ/mol}$

85) Exame 1 2014/2015

86) Exame 1 2011/2012 FEsta

87)  $dF = \mu_+ dN_+ - \mu_- dN_- = 0$ ;  $dN_+ = dN_-$

88) a)  $d\Omega = dU - TdS - SdT - \mu dN + Nd\mu = -pdV - SdT - Nd\mu$

b)  $\frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} \right]_{V,\mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} \right]_{V,T}$

90) i)  $P_{ideal} = 226.97 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_{vanderWaals} = 239.06 \times 10^5 \text{ Pa}$

ii)  $n = 4.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ;  $P_{vdW} = 0.998 \text{ atm}$

95)  $T_2 = 128 \text{ }^\circ\text{C}$

96)  $A > 5.2 \text{ mm}^2$

97)  $T_{vap}(3000 \text{ m}) = 87 \text{ }^\circ\text{C}$

99)  $\eta = \Delta T/T$ ;  $Q = m\lambda$ ;  $W = \Delta P(V_g - V_l)$

100)  $\ln(P/P_0) = \frac{m\lambda(T-T_0)}{nRT_0}$

101) a)  $\rho_v = 1/1,146 = 0,872 \text{ kg/m}^3$

b)  $9.7 \text{ atm}$

102)  $52\%$ ;  $66\%$

103)  $92,2\%$

104)  $10 \text{ kW}$

105) a)  $26,7 \text{ W/m}^2$  b)  $5,3 \text{ }^\circ\text{C}$

106) a)  $0,1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $24 \text{ W/m}^2$

107) b)  $6030 \text{ W}$

108) a)  $\dot{q} = 11.6 \text{ W}$

c)  $\dot{q} = 12.6 \text{ W}$

f)  $\delta t = 8.7 \text{ s}$

109)  $\frac{dq}{dt} = 4\pi K(T_b - T_a) \frac{ab}{b-a}$

110)  $\frac{1}{l} \frac{dq}{dt} = 2\pi K(T_b - T_a) / \ln\left(\frac{r}{r+\delta r}\right) = 178.3 \text{ W/m}$

111)  $\frac{dq}{dt} = 10 \text{ kW}$

114)  $T = 277 \text{ K}$

115) a)  $\lambda_{max} = 10^{-3} \text{ m}$

b)  $I = 4,6 \times 10^{-6} \text{ W/m}^2$

116)  $\lambda_{max} = 9,4 \times 10^{-9} \text{ m}$

117) a)  $I = 3 \times 10^{-6} \text{ W/m}^2$ ;  $P = 9,46 \times 10^{24} \text{ W}$

b)  $\lambda_{max} = 1,073 \times 10^{-3} \text{ m}$

c)  $N = 5,1 \times 10^{46} \text{ fotões/s}$

- 120)** a)  $P=38,2 \text{ W}$   
 b)  $16.2 \text{ kcal}$

- 121)** a)  $\lambda_{max} = 9,4 \times 10^{-9} \text{ m}$   
 b)  $P=174,2 \text{ W}$   
 c)  $T = 8,14 \text{ }^{\circ}\text{C}$   
 d)  $k=1,11$

- 124)** a) 27 ;  
 b) máximo: 1 partícula por nível (6 estados) / mínimo: 3 partículas por nível (3 estados)

- 128)** a) aumenta;  
 b)  $\Delta S = 257 \text{ J/K}$   
 c)  $\Delta S = 0$ , irreversível

- 129)** a)  $Z=2,18$ ;  
 b)  $P1=0,46$ ;  $P2=0,26$ ;  $P3=0,15$ ;  $P4=0,08$ ;  $P5=0,05$   
 c)  $\langle U \rangle = 0,1 \text{ eV}$   
 d) 35 estados  
 e)  $P2=0,26$

- 130)** a) 4  
 b)  $P_{++} = \frac{\exp(\frac{J+2H}{KT})}{z}$   
 $P_{+-} = \frac{\exp(-\frac{J}{KT})}{z}$   
 $P_{-+} = \frac{\exp(\frac{J-2K}{KT})}{z}$

**131)** Exame 2 TEM 2014/2015

**132)** Exame 1 TEM 2014/2015

**134)**  $v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

**135)**  $E = \frac{1}{2} K_B T$

- 136)** a)  $N = 2,68 \times 10^{19}$   
 b)  $\langle v_{qm} \rangle = 484 \text{ m/s}$   
 c) 40%  
 d)  $1,07 \times 10^{19} \text{ mol/cm}^3$

- 137)** a)  $1,242e-20 \text{ J}$  (igual para todos os gases)  
 b)  $v_{qm}(O_2) = 0.68 \text{ km/s}$       $v_{qm}(H_2) = 2.74 \text{ km/s}$   
 c)  $v_m(O_2) = 0.630 \text{ km/s}$       $v_m(H_2) = 2.52 \text{ km/s}$       $v_{mp}(O_2) = 0.558 \text{ km/s}$       $v_{mp}(H_2) = 2.23 \text{ km/s}$   
 d)  $P(v > v_{escape}) = 8 \times 10^{-11}$  ( $H_2$ )      $P(v > v_{escape}) = 6,3 \times 10^{-168}$  ( $O_2$ )

**138)**  $P(v > v_{escape}) = 10^{-24}$  (Lua)      $P(v > v_{escape}) = 10^{-88}$  (Titã)

**139)**  $T_{ionizacao} = 1.7 \times 10^5 \text{ K}$ , logo sim, esperamos que o Hélio esteja ionizado.

**140)** b)  $\rho(Z) = \rho(0) \exp\left(\frac{mgz}{KT}\right)$

- 141)** a)  $v_{qm}(235UF_6) = 189 \text{ m/s}$       $v_{qm}(238UF_6) = 188.2 \text{ m/s}$   
 b) É independente de  $T$   
 c) 4%

## 5 Resoluções

26)

$$\begin{array}{l} \text{Gelo: } m_1 = 2 \times 0,04 \text{ kg} \quad T_{1 \text{ inicial}} = -3^\circ\text{C} \\ \text{Água: } m_2 = 0,150 \text{ kg} \quad T_{2 \text{ inicial}} = 20^\circ\text{C} \end{array}$$

a) Gelo: i) Aquece até  $0^\circ\text{C}$

$$\Delta Q_1 = m c_{\text{gelo}} \Delta T = 502,32 \text{ J}$$

ii) funde a  $0^\circ\text{C}$

$$\Delta Q_2 = m \lambda_f = 2,604 \times 10^4 \text{ J}$$

iii) Aquece até  $T_f$

$$\Delta Q_3 = m c_{\text{água}} \Delta T = (334,88 T_f) \text{ J}$$

Água: Aquece de  $20^\circ\text{C}$  até  $T_f$

$$\Delta Q' = m c_{\text{água}} \Delta T = (1255 - 627,9 T_f) \text{ J}$$

Conservação de energia  $\Rightarrow \sum_i \Delta Q_i = 0$ , i.e. o calor cedido pela água corresponde ao calor absorvido pelo gelo

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = \Delta Q' \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow T_f = -15^\circ\text{C}$$

$\hookrightarrow$  impossível!  $T_{1 \text{ inicial}} < T_f < T_{2 \text{ inicial}}$

$\rightarrow$  Somos obrigados a concluir que o gelo não derrete todo. Assim,  $T_f = 0^\circ\text{C}$ . Calculemos a massa de gelo que derrete

Calor cedido pela água para que a temperatura baixe até aos  $0^{\circ}\text{C}$ :

$$\Delta Q = m C_{\text{água}} \Delta T = 12558 \text{ J}$$

O gelo, de  $-3^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ , absorve:

$$\Delta Q_1 = 502,32 \text{ J}$$

$\tilde{\Delta Q} = \Delta Q - \Delta Q_1 = 12055,68 \text{ J}$  → quantidade de calor disponível para o gelo usar para fundir

$$m = \frac{\tilde{\Delta Q}}{\lambda_f} = 3,62 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

∴ O equilíbrio estabelece-se a  $0^{\circ}\text{C}$ , sobrando  $0,08 - 0,0362 =$

$$= 4,38 \times 10^{-2} \text{ kg de gelo por demeter.}$$

48)

$$n = 1 \text{ mole}$$

$$M = 1 \text{ kg}$$

$$m = 1 \text{ kg}$$

$$P_i = P_0 + \frac{(m+M)}{A} g$$

$$A = 1 \text{ m}^2$$

$$T_i = 500 \text{ K}$$

$$a) P_i = P_0 + \frac{(m+M)}{A} g = 101325 + \frac{2 \times 9,8}{10^{-4}} \approx 2,973 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_i = \frac{nRT}{P_i} \approx \frac{8,314 \times 500}{2,973 \times 10^5} \approx 1,398 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$b) P_f = P_0 + \frac{Mg}{A} = 101325 + \frac{9,8}{10^{-4}} \approx 1,993 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$W = P_f (V_f - V_i) \quad ; \quad \Delta U = n C_V (T_f - T_i)$$

$$\Delta U = -W \quad ; \quad n C_V (T_f - T_i) = P_f (V_i - V_f) \quad ; \quad n C_V (T_f - T_i) = P_f \frac{nRT_i}{P_i} - nRT_f$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad ; \quad \frac{3}{2} R T_f - \frac{3}{2} R T_i = R \frac{P_f}{P_i} T_i - R T_f \quad ; \quad \frac{5}{2} T_f = \left( \frac{3}{2} + \frac{P_f}{P_i} \right) T_i$$

$$T_f = \left( \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{P_f}{P_i} \right) T_i = \left( \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \times \frac{1,993}{2,973} \right) \times 500 \approx 434,07 \text{ K}$$

$$V_f = \frac{nRT_f}{P_f} = \frac{8,314 \times 434,07}{1,993 \times 10^5} \approx 1,811 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

c) Procedendo como na alínea b), com  $W = P_i (V_f' - V_i)$ ,

$$T_f' = \left( \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{P_i}{P_f} \right) T_i = \left( \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{2,973}{1,993} \right) 434,07 \approx 519,45 \text{ K}$$

$$V_f' = \frac{nRT_f'}{P_i} = \frac{8,314 \times 519,45}{2,973 \times 10^5} \approx 1,452 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$\left( \begin{array}{l} P_f \rightarrow P_i \\ V_f \rightarrow V_f', T_f \rightarrow T_f' \\ P_i \rightarrow P_f \end{array} \right)$   
 (usamos os resultados de b) com estas substituições)

$T_f' > T_i$  e  $V_f' > V_i$  ! Isto reflecte o aumento de entropia e o facto da

energia interna não ser função apenas de uma variável.

d) Irreversível. Tanto o processo de expansão como o processo de compressão são processos dinâmicos em que a pressão exercida pelo gás no pistão é muito diferente da pressão exterior. Os processos não são quase-estáticos e este desequilíbrio entre as duas pressões leva a uma redistribuição da energia interna do gás nas colisões com o pistão e no correspondente aumento da entropia

$$e) \quad \Delta S = n C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

ou

$$\Delta S = n C_v \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) + n C_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\begin{aligned} 2 &\equiv f' \\ 1 &\equiv i \end{aligned}$$

$$= 0 + \frac{5}{2} \times 8,314 \times \ln \left( \frac{1,1452}{1,398} \right) \approx 0,788 \text{ J/K} > 0, \text{ de acordo com d)}$$

52)

$$T_0 = -196 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$m_2 = 153 \text{ g}$$

$$a) \alpha = 22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$T_1 = 15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T = 22 \times 10^{-6} \times 21,5 \times (300 - 196 + 273)$$

$$\approx -0,2 \text{ cm}$$

$$m_1 = 80 \text{ g}$$

$$L = L_0 + \Delta L = 21,5 - 0,2 = 21,3 \text{ cm}$$

b) Calor cedido pela água, se aquecer até  $0^\circ\text{C}$ :

$$Q_1 = m_1 c \Delta T = 0,08 \times 4,187 \times 10^3 \times 15 = 5024,4 \text{ J}$$

Calor recebido pela fusa, se aquecer até  $0^\circ\text{C}$ :

$$Q_2 = m_2 c(\text{Al}) \Delta T = 0,155 \times 653 \times 196 = 19838,14 \text{ J}$$

Calor cedido pela água, se congelar totalmente a  $0^\circ\text{C}$ :

$$Q_3 = m_1 \lambda_f = 0,08 \times 334 \times 1000 = 26720 \text{ J}$$

Como  $Q_1 < Q_2 < Q_2 + Q_3$ , o equilíbrio térmico será a  $0^\circ\text{C}$ , com uma parte da água a congelar.  $T_f = 0^\circ\text{C}$

c)  $\Delta S = \Delta S(\text{cal}) + \Delta S(\text{água}) + \Delta S(\text{solidificação})$

$$dS(\text{cal}) = \frac{dQ}{T} = m_2 c(\text{cal}) \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S(\text{cal}) = m_2 c(\text{cal}) \int_{T_0}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$= m c(\text{cal}) \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) = 0,155 \times 653 \times \ln\left(\frac{273}{273-196}\right) \approx 128,1 \text{ J/K}$$

$$\Delta S(\text{água}) = m_1 c(\text{água}) \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c(\text{água}) \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) = 0,08 \times 4,187 \times 1000 \times \ln\left(\frac{273}{273+15}\right)$$

$$\approx -17,9 \text{ J/K}$$

V.S.F.F.  
→

$$\Delta S (\text{solidificaci3n}) = - \frac{|Q_f|}{T_f} = - \frac{m \lambda_f}{T_f}$$

De la línea a) ,  $Q_f = 19838,4 - 5024,4 = 14814 \text{ J}$

$$\left[ m = \frac{Q_f}{\lambda_f} = \frac{14814}{334 \times 1000} = 0,0444 \text{ kg} = 44,4 \text{ g} \right]$$

↑ b3nus: masa de agua que solidifica

$$\Delta S (\text{solid.}) = - \frac{14814}{273} = - 54,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S (\text{total}) = 128,1 - 17,9 - 54,3 = 55,9 \text{ J/K}$$

d)  $\Delta S (\text{total}) = \Delta S (\text{al}) + \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S_1 = \Delta S (\text{gelo a } -98^\circ\text{C}) ; \Delta S_2 = \Delta S (\text{gelo a } 0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S (\text{al}) = 128,1 \text{ J/K, como no caso anterior}$$

$$Q_1 = m_2 c (\text{al}) (+196 - 98) = 0,155 \times 653 \times 98 = 9919,1 \text{ J}$$

$$\Delta S_1 = - \frac{Q_1}{273 - 98} = - 56,7 \text{ J/K}$$

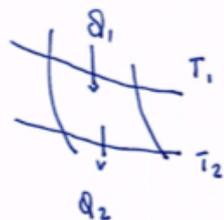
$$Q_2 = Q_1 ; \Delta S_2 = - \frac{Q_2}{273} = - 36,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S (\text{total}) = 128,1 - 56,7 - 36,3 = 35,1 \text{ J/K}$$

54)

a) Como  $S$  é uma função de estado,  $\Delta S_g = 0$

b)



$$\Delta S_U = \Delta S_g + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$\Delta S_i$ : variação de entropia da fonte  $i$  (num ciclo)

$$\Delta S_g = 0 \quad ; \quad \Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} \quad ; \quad \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} \quad (Q_1, Q_2 > 0)$$

$$\Delta S_U = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

c)  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} - \Delta S_U$$

~~$$Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1} - T_2 \Delta S_U$$~~

$$Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1} + T_2 \Delta S_U$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_1 \frac{T_2}{T_1} + T_2 \Delta S_U}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 \Delta S_U}{Q_1}$$

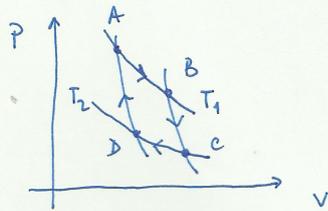
d) Como  $\Delta S_U \geq 0$ ,  $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

O rendimento máximo para um motor que opere entre estas duas fontes é  $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ , o rendimento de uma máquina de Carnot e obtém-se quando o ciclo é feito apenas com transformações reversíveis.



76)

a)  
a.1)



AB: isotérmica a  $T_1$

BC: adiabática

CD: isotérmica a  $T_2$

DA: adiabática

. AB:  $\Delta U = 0$ , pois  $U = U(T)$  e  $T = T_1 = \text{cte.}$

$$Q_{AB} = W_{AB} = \int_A^B P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

. BC:  $Q_{BC} = 0$  (adiabática)

V.S.F.F.  
→

$$\begin{aligned}
 \cdot CD: \quad Q_{CD} = W_{CD} &= \int_{V_C}^{V_D} p dV = \int_{V_C}^{V_D} \frac{nRT_2}{V} dV = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \\
 &= -nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) \quad (V_C > V_D; Q_{CD} < 0, \text{ o gás cede} \\
 &\quad \text{calor à fonte})
 \end{aligned}$$

$$\cdot DA: \quad Q_{DA} = 0$$

$$\alpha 2) \quad \eta = \frac{W}{Q_{in}} = \frac{|Q_{AB}| - |Q_{CD}|}{|Q_{AB}|} = 1 - \left| \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} \right| = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln(V_C/V_D)}{\ln(V_B/V_A)}$$

$$\cdot BC \text{ é uma adiabática} \rightarrow T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}; \quad T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

$$\cdot \text{De igual modo, } T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}; \quad T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$$

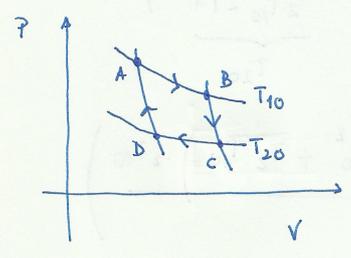
$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_D}{V_A}, \quad \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

$$\cdot \text{Segue-se que } \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

b)

b1) S é uma função de estado! Ao fim de um ciclo o gás regressa ao estado inicial, pelo que  $\Delta S(\text{gás}) = 0$

b2)



[Desenho "indicativo", só podemos representar no diagrama estados de equilíbrio...]

As transmissões de calor ocorrem nos processos AB e CD.

$$\Delta S(\text{gás}) = \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} = \frac{Q_{AB}}{T_{10}} - \frac{Q_{CD}}{T_{20}} \equiv 0 \quad (\text{onde se considerou } Q_{CD} > 0)$$

$$Q_{AB} = \Delta t K (T_1 - T_{10}) \quad ; \quad Q_{CD} = \Delta t K (T_{20} - T_2)$$

$$\frac{Q_{AB}}{T_{10}} = \frac{Q_{CD}}{T_{20}} \quad \rightarrow \quad \Delta t K \frac{(T_1 - T_{10})}{T_{10}} = \Delta t K \frac{(T_{20} - T_2)}{T_{20}}$$

$$\frac{T_1}{T_{10}} - 1 = 1 - \frac{T_2}{T_{20}} \quad , \quad \frac{T_1}{T_{10}} + \frac{T_2}{T_{20}} = 2$$

b3) No ciclo  $\Delta U = 0$  (U é função de estado). Donde  $W = Q$ ,

$$W = Q_{AB} - Q_{CD} = \Delta t K [T_1 - T_{10} - T_{20} + T_2]$$

$$\frac{W}{\Delta t} = K (T_1 + T_2 - T_{10} - T_{20})$$

V.S.F.F.  $\rightarrow$

Da alinea anterior,  $T_1 T_{20} + T_2 T_{10} = 2 T_{10} T_{20}$

$$T_{20} (2 T_{10} - T_1) = T_2 T_{10}, \quad T_{20} = \frac{T_2 T_{10}}{2 T_{10} - T_1}$$

Substituindo,  $\frac{W}{\Delta t} = K \left( T_1 + T_2 - T_{10} - \frac{T_2 T_{10}}{2 T_{10} - T_1} \right)$

$$= K \left( \frac{2 T_1 T_{10} - T_1^2 + 2 T_2 T_{10} - T_1 T_2 - 2 T_{10}^2 + T_{10} T_1 - T_2 T_{10}}{2 T_{10} - T_1} \right)$$

$$= K \left( \frac{-2 T_{10}^2 - T_1^2 + 3 T_{10} T_1 + T_2 T_{10} - T_1 T_2}{2 T_{10} - T_1} \right)$$

b4)

Démos:  $P = \frac{W_{\text{útil}}}{\Delta t(\text{útil})} = \frac{W}{2 \Delta t}$

Maximizar  $P$  é maximizar  $\frac{W}{2 \Delta t} \equiv$  maximizar  $\frac{W}{\Delta t}$

$$\frac{d(W/\Delta t)}{dT_{10}} = K \frac{(-4 T_{10} + 3 T_1 + T_2)(2 T_{10} - T_1) - 2(-2 T_{10}^2 - T_1^2 + 3 T_{10} T_1 + T_2 T_{10})}{(2 T_{10} - T_1)^2}$$

$$= 0$$

$$-8 T_{10}^2 + 4 T_{10} T_1 + 6 T_{10} T_2 - 3 T_1^2 + 2 T_{10} T_2 + 4 T_{10}^2 - 6 T_1 T_0 - 2 T_2 T_{10} + 2 T_1 + 2 T_1 T_2 = 0$$

(3)

$$-8T_{10}^2 + T_{10}(10T_1 - 6T_1) + T_1T_2 - T_1^2 + 4T_{10}^2 = 0$$

$$-4T_{10}^2 + 4T_1T_{10} + T_1(T_2 - T_1) = 0 \quad ; \quad T_{10}^2 - T_1T_{10} - \frac{T_1(T_2 - T_1)}{4} = 0$$

$$T_{10} = \frac{T_1 \pm \sqrt{T_1^2 + T_1(T_2 - T_1)}}{2} = \frac{1}{2} \left( T_1 \pm \sqrt{T_1T_2} \right)$$

Sem demonstração:  $T_{10} = \frac{1}{2} \left( T_1 + \sqrt{T_1T_2} \right)$  é um máximo

(o étnico verificando  $T_2 < T_{20} < T_{10} < T_1$ )

( $T_{10} = \frac{1}{2} \left( T_1 - \sqrt{T_1T_2} \right)$  corresponde a  $T_{20} < 0$ )

— a —

$$\text{De b-3)} \quad T_{20} = \frac{T_2 T_{10}}{2T_{10} - T_1} = \frac{T_2 \left( \frac{1}{2} T_1 + \frac{1}{2} \sqrt{T_1T_2} \right)}{2 \times \frac{1}{2} \left( T_1 + \sqrt{T_1T_2} \right) - T_1} =$$

$$= \frac{\frac{1}{2} T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_2 \sqrt{T_1T_2}}{\sqrt{T_1T_2}} = \frac{1}{2} \left( T_2 + \sqrt{T_1T_2} \right)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_{20} - T_2}{T_1 - T_{10}} = 1 - \frac{\frac{1}{2}(T_2 + \sqrt{T_1T_2}) - T_2}{T_1 - \frac{1}{2}(T_1 + \sqrt{T_1T_2})} =$$

↪  
b-2)

$$= 1 - \frac{\frac{1}{2}(\sqrt{T_1T_2} - T_2)}{\frac{1}{2}(T_1 - \sqrt{T_1T_2})} = 1 - \frac{\sqrt{T_2}(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})}{\sqrt{T_1}(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

→  
V.S.F.F.

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{25+273}{600+273}} \approx 0,416 \rightarrow 41,6\%$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{25+273}{600+273} \approx 0,659 \rightarrow 65,9\%$$

$$\eta_c > \eta \approx \eta_{\text{real}}$$

→  
como tinha que ser, pois  $\eta_c$  é o rendimento máximo de uma máquina que opere entre  $T_1$  e  $T_2$

(\*) Háis um fôlego:

o processo é (obviamente) irreversível. Ao fim de um ciclo,

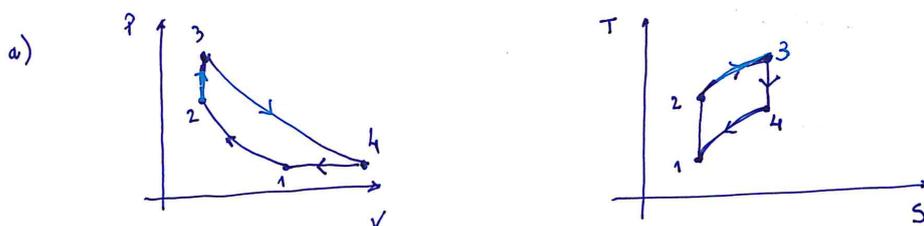
$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{fontes}) = -\frac{|Q_{AB}|}{T_1} + \frac{|Q_{CD}|}{T_2} =$$

$$= \Delta T K \left[ -\frac{T_1 - T_{10}}{T_1} + \frac{T_{20} - T_2}{T_2} \right] > 0$$

$$\underbrace{< \frac{T_1 - T_{10}}{T_{10}},}_{\text{pois } T_{10} < T_1} \quad \underbrace{> \frac{T_{20} - T_2}{T_{20}},}_{\text{pois } T_{20} > T_2}$$

$$> \frac{T_{20} - T_2}{T_{20}} - \frac{T_1 - T_{10}}{T_{10}} = 0$$

77)



b)  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$       $Q_2 = |Q_{41}|$      ;      $Q_1 = Q_{23}$

•  $Q_2$  :  $dQ = m c_p dT$      ,      $Q_{14} = \int_1^4 m c_p dT = \int_1^4 m (a_f + k_1 T) dT$

$$= m \left[ a_f (T_4 - T_1) + k_1 \frac{(T_4^2 - T_1^2)}{2} \right]$$

•  $Q_1$  :  $dQ = m c_v dT$      ,      $Q_{23} = \int_2^3 m (a_v + k_1 T) dT = m \left[ a_v (T_3 - T_2) + k_1 \frac{(T_3^2 - T_2^2)}{2} \right]$

$$\eta = 1 - \frac{m \left[ a_f (T_4 - T_1) + k_1 \frac{(T_4^2 - T_1^2)}{2} \right]}{m \left[ a_v (T_3 - T_2) + k_1 \frac{(T_3^2 - T_2^2)}{2} \right]} = \frac{a_v (T_3 - T_2) - a_f (T_4 - T_1) + 0,5 k_1 (T_3^2 + T_1^2 - T_4^2 - T_2^2)}{a_v (T_3 - T_2) + 0,5 k_1 (T_3^2 - T_2^2)}$$

c) Num gás ideal diatômico, as temperaturas de interesse esperamos ter as rotações descongeladas e as vibrações congeladas ( $300 \text{ K} < T < 2200 \text{ K}$ ). Nesse caso  $c_v = \frac{5}{2} R$  (3 graus de liberdade de translação e 2 de rotação) e  $c_p = c_v + R = \frac{7}{2} R$ .

Logo,  $k_1 = 0$ ,  $a_v = \frac{5}{2} R$  e  $a_f = \frac{7}{2} R$

d)  $1 \rightarrow 2$   $pV^\gamma = \text{cte}$       $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$       $P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$       $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5}$

$pV = nRT \rightarrow \frac{T_2}{V_2} = \frac{T_1}{V_1} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$  ;  $T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$   
 $[TV^{\gamma-1} = \text{cte}]$

V.S.F.F.  $\rightarrow$

$$T_2 = 350 \times 5^{2/5} \approx 666,3 \text{ K}$$

$$T_3 = T_2 + 1500 \approx 2166 \text{ K}$$

$$3 \rightarrow 4 \quad PV^\gamma = \text{cte}$$

~~$$P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma$$~~

~~$$\frac{nRT_3}{V_3} V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma$$~~

~~$$T_3 V_2^{\gamma-1} = \frac{T_4 V_4^\gamma}{V_1}$$~~

$$P^{1/\gamma} V = \text{cte}$$

$$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow P^{1/\gamma} \frac{T}{P} = \text{cte}$$

$$P^{1/\gamma - 1} T = \text{cte}$$

$$P_3^{1/\gamma - 1} T_3 = P_4^{1/\gamma - 1} T_4 \quad ; \quad P_3^{1/\gamma - 1} T_3 = P_1^{1/\gamma - 1} T_4$$

$$P_3 = \frac{nRT_3}{V_3} \quad , \quad P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} \quad , \quad V_2 = V_3 \rightarrow P_3 = P_2 \left( \frac{T_3}{T_2} \right)$$

$$P_3^{1/\gamma - 1} = P_2^{1/\gamma - 1} \left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{1/\gamma - 1}$$

$$T_4 = T_3 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\gamma - 1} \left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{1/\gamma - 1} \quad ; \quad \frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad (\text{pág. anterior})$$

$$= T_3 \left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{1/\gamma - 1} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1 - \gamma} \approx 2166 \left( \frac{2166}{666,3} \right)^{-2/7} 5^{-2/5} \approx 812,4 \text{ K}$$

$$\eta = 1 - \frac{7/2 (T_4 - T_1)}{5/2 (T_3 - T_2)} \approx 1 - \frac{7 (812,4 - 350)}{5 \cdot 1500} \approx 0,568 \rightarrow 56,8 \%$$

$$e) \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{350}{666,3} \approx 0,473 \rightarrow 47,3 \%. > \eta \text{ , como tinha que ser.}$$

80)

$$V_1 = 2450 \text{ cm}^3$$

$$T_1 = 867^\circ = 1140 \text{ K}$$

$$P_1 = 7 \text{ bar} = 7 \times 10^5 \text{ Pa}$$

} imediatamente antes da abertura  
da válvula de escape

$$P_0 = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} (\equiv 1 \text{ atm})$$

$$T_0 = 300 \text{ K}$$

$$-W_{\max} = \Delta E_x = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S$$

$$P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = 0,181 \text{ mol}$$

$$\bullet \Delta U = n C_v \Delta T = -3160 \text{ J}$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \text{ (gás diatômico)}$$

Admitindo  $u(\text{Ar}) = 29$  (massa, em g, de 1 mol), podemos calcular a energia específica ( / kg) ↓

$$\Delta u = \frac{n C_v \Delta T}{n m} = \frac{C_v \Delta T}{m} = \frac{5}{2} \frac{8,314 (300 - 1140)}{29 \times 10^{-3}} = -602 \text{ kJ/kg}$$

↓  
massa de 1 mol

$$\bullet T_0 \Delta S = T_0 n \left[ C_v \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{V_0}{V_1} \right) \right]$$

$$P_0 V_0 = n R T_0 \rightarrow V_0 = \frac{n R T_0}{P_0} = 4,457 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_0 \Delta S = 300 \left[ \frac{5}{2} \cdot 8,314 \ln \left( \frac{300}{1140} \right) + 8,314 \ln \left( \frac{4,457}{2450} \right) \right] n =$$

$$= -6831,9 n$$

$$T_0 \Delta S = -6831,9 \text{ J} = \frac{-6831,9 \times 0,181}{29 \times 10^{-3}} = -1237 \text{ kJ}$$

$$\frac{-6831,9}{29 \times 10^{-3}} = -236 \text{ kJ/kg}$$

$$\bullet P_0 \Delta V = 1,013 \times 10^5 \times (4,457 - 2,450) \times 10^{-3} = 203 \text{ J}$$

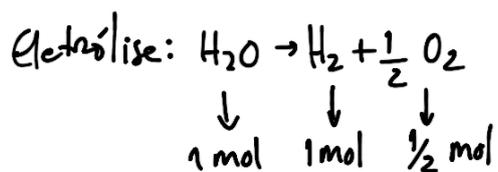
$$\downarrow$$

$$\frac{203}{0,181 \times 29 \times 10^{-3}} = 39 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta E_x = -602 + 39 - (-236) = -327 \text{ kJ/kg}$$

$$W_{\max} = -\Delta E_x = 327 \text{ kJ/kg} \approx 1716 \text{ J}$$

81)



$$1 \text{ kg H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ dL} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1 + 8 = 10 \text{ g/mol} \rightarrow 1 \text{ mol de H}_2\text{O tem massa } 10 \text{ g}$$

Logo, 1 kg de H<sub>2</sub>O tem  $\frac{10^3 \text{ g}}{10 \text{ g}} = 100 \text{ mol}$

Mas também já vimos que 1 kg de H<sub>2</sub>O ocupa um volume de  $10^{-3} \text{ m}^3$

⇓

$$\text{Volume de 1 mol de H}_2\text{O: } \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{100} = 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\text{Volume de 1 mol de H}_2: V(\text{H}_2) = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \times 8,314 \times 298}{101325} = 2,445 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\text{Volume de } \frac{1}{2} \text{ mol de O}_2: V(\text{O}_2) = \frac{1}{2} V(\text{H}_2) = 1,223 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

Para 1 mol de H<sub>2</sub>O, temos então que

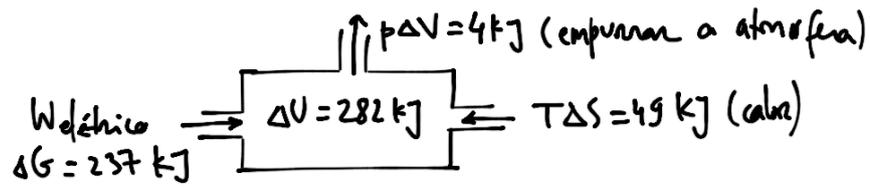
$$101325 [(2,445 + 1,223) - 0,001] \times 10^{-2} \approx 4 \text{ kJ}$$

São fornecidos 286 kJ, mas 4 kJ são usados para "empurrar a atmosfera" e fazer espaço para os gases criados. ficam 282 kJ no sistema.

$$\text{Mas o ambiente pode fornecer } T\Delta S = 298(131 + \frac{1}{2}205 - 70) = 49 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \text{O trabalho que temos de fornecer é de } 286 - 49 = 237 \text{ kJ.}$$

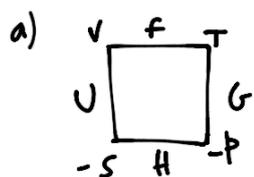
$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V \approx 286 - 4 = 282 \text{ kJ}$$



$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \equiv$  energia que temos que fornecer para criar  
 o sistema (282 kJ) + fazer o pap para ele (4 kJ) - calor  
 que vamos buscar à fonte (49 kJ)

$\downarrow$   
 $[237 = 282 + 4 - 49] \text{ (kJ)}$

83)



→ Quadrados de Maxwell:

"Good Physicists Have Studied Under  
Very Fine Teachers"

$$dF = -SdT - PdV$$

$$F = F(T, V) \Rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \end{array} \right.$$

$F$  é uma função de estado

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

b)  $S = S(V, T) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$

$$U = U(V, T) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dU = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - PdV =$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \right] dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \\ // \end{array} \right.$$

c) Gás ideal:  $pV = NkT \Leftrightarrow p = \frac{NkT}{V}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{NkT}{V} - p = 0$$

$$dU = \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \Leftrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\boxed{U = U(T)} \quad \text{nos gases ideais}$$

$$\begin{aligned} \text{d) } U = U(T) &\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T} \\ p &= p(V, T) \\ \Downarrow & \\ dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \end{aligned}$$

Temos que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V dT + f(V, T)$$

$$\text{Logo, } \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = 0 \Rightarrow f(V, T) = f(V)$$

Substância com as seguintes propriedades:

• A temperatura constante  $T_0$ ,  $W = RT_0 \log\left(\frac{V}{V_0}\right)$   
 $\downarrow$   
 expansão reversível de  $V_0$  a  $V$

• Entropia:  $S = R \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a$ ,  $T_0, V_0, a$  constantes

a) Energia livre de Helmholtz  $f(V, T)$

$f = f(T, V) \Rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V dT$   
 $df = -s dT - p dV$

$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = -s = -R \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a$

$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T = -p$

→ Atenção que queremos calcular a energia livre de Helmholtz, não o diferencial

$f(V, T) = -\int s dT + f(V) =$   
 $= \int -R \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^a dT + f(V) =$   
 $= -R \frac{V_0}{V} \frac{1}{T_0^a} \frac{T^{a+1}}{a+1} + f(V)$

A  $T = T_0$ ,  $W_0 = \int_{V_0}^V p(T=T_0) dV = RT_0 \log\left(\frac{V}{V_0}\right)$   
 $dW = p dV$

$\downarrow$   
 $p(T=T_0) = \frac{RT_0}{V}$

Temos então que  $-\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T = p = \frac{RT_0}{V}$

Integrando:  $F(V, T_0) = -RT_0 \log(V) + \text{const}$  (A)

Usando a equação da energia livre de Helmholtz derivada anteriormente, com  $T = T_0$ :

$$F(V, T_0) = -\frac{RV_0}{V} \frac{1}{a+1} T_0 + f(V) \quad (B)$$

Comparando as equações (A) e (B):

$$F(V, T_0) = -\frac{RV_0}{V} \frac{1}{a+1} T_0 + f(V) = -RT_0 \log(V) + \text{const} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow f(V) = \frac{RV_0}{V} \frac{T_0}{a+1} - RT_0 \log(V) + \text{const}$$

$$f(V, T) = -\frac{RV_0}{V} \frac{1}{a+1} \frac{T^{a+1}}{T_0^a} + \frac{RV_0}{V} \frac{T_0}{a+1} - RT_0 \log(V) + \text{const} //$$

$$b) P = -\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T = \frac{RV_0}{a+1} \left(\frac{T^{a+1}}{T_0^a}\right) \left(-\frac{1}{V^2}\right) - \frac{RV_0 T_0}{a+1} \left(-\frac{1}{V^2}\right) - \frac{RT_0}{V}$$

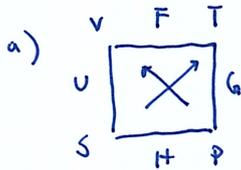
$$c) W = \int_{V_0}^V p dV = \int_{V_0}^V \left\{ \frac{RT_0}{V} + \frac{RV_0 T_0}{a+1} \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} \right] \frac{1}{V^2} \right\} dV =$$

$$= RT_0 \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) - \frac{RV_0 T_0}{a+1} \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1} \right] \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right) //$$

85)

(4)

$$S = \frac{kc^3 A}{4G\hbar} \quad A = 4\pi R_s^2 \quad R_s = \frac{2GM}{c^2} \quad E = Mc^2$$



$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V}$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{kc^3}{4G\hbar} \frac{4\pi R_s^2}{A} = \frac{kc^3}{4G\hbar} 4\pi \frac{4G^2 M^2}{c^4} = \frac{K 4\pi G}{\hbar c} \frac{E^2}{M^2} \\ &= \frac{4\pi K G}{\hbar c^5} E^2 \equiv \frac{4\pi K G}{\hbar c^5} U^2 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{8\pi K G}{\hbar c^5} U = \frac{8\pi K G M}{\hbar c^3} \quad ; \quad T = \frac{\hbar c^3}{8\pi K G M}$$

$$U = Mc^2$$

$$b) \quad C \equiv \left( \frac{dU}{dT} \right) = \frac{d}{dT} \left( \frac{\hbar c^5}{8\pi K G T} \right) = - \frac{\hbar c^5}{8\pi K G T^2} < 0$$

$\Rightarrow$  Quando a energia do buraco diminui (perde massa), a sua temperatura aumenta !!!

$$c) \quad u = \epsilon \sigma A T^4$$

$u$ : energia radiada por unidade de tempo

$\epsilon$ : emissividade ( $\epsilon=1$  para um corpo negro)

5

$\sigma$ : constante de Stefan-Boltzmann

$A$ : área emissora

$T$ : temperatura do objecto

dv).  $\frac{dE}{dt} \equiv \dot{m} \quad !$

$$\frac{dE}{dt} = \epsilon \sigma A T^4, \quad \epsilon = 1$$

$$\frac{d(Mc^2)}{dt} = \sigma \frac{4\pi R_s^2}{A} T^4$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{4G^2 M^2}{c^4} \frac{\hbar^4 c^{12}}{8^4 \pi^4 k^4 G^4 M^4} =$$

$$= \frac{16}{8^2 \times 8 \times 2 \times 4} \sigma \frac{c^6}{\pi^3 k^4 G^2} \frac{1}{M^2} \hbar^4 = \frac{1}{256} \frac{\sigma \hbar^4 c^6}{\pi^3 k^4 G^2 M^2} \quad //$$

Bônus:

$$\int M^2 dM = \frac{\sigma \hbar^4 c^6}{256 \pi^3 k^4 G^2} \int dt$$

O tempo que leva a evaporar um buraco negro é

$$\Delta t = \frac{256 \pi^3 k^4 G^2}{\sigma \hbar^4 c^6} [M_i^3] \quad (\text{considerando } M_f = 0)$$

Para um valor típico,  $M = 2 \times 10^{11} \text{ kg}$ ,  $\Delta t \approx 6,7 \times 10^{17} \rightarrow \gg$  idade do universo!

$$a) F = U - TS$$

$$dF = dU - d(TS) = dU - Tds - SdT$$

$$= \underbrace{Tds - PdV}_{dU} - Tds - SdT = -PdV - SdT$$

$$dF(V,T) = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \rightarrow P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Como  $F$  uma função de estado é uma diferencial exacta:  $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}_{-P} \right]_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}_{-S} \right]_T ; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$b) P(V-Nb) = NKT$$

i) No gás ideal,  $PV = NKT$ .

A diferença está na transformação  $V \rightarrow V - Nb$ , que representa uma diminuição do volume disponível devido ao volume finito ocupado pelos átomos ou moléculas do gás.

[ Este modelo corresponde a um gás de esferas rígidas, onde cada molécula ocupa um volume  $\sim b$  (a partir da Física Estatística é possível obter a relação entre  $b$  e o volume de uma molécula)]

V.S.F.F.  
→

ii)  $dU = T dS - P dV$

Considerando  $S = S(T, V)$ ,  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$  } de a)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V - Nb} \equiv \frac{P}{T}$$

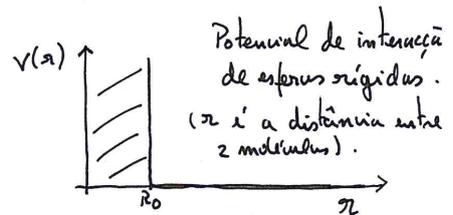
$$dU = T \left[ \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV}_{dS} \right] - P dV =$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

$$T \cdot \frac{P}{T} - P = 0$$

Assim,  $dU = \left(\frac{dU}{dT}\right) dT$ , donde  $U = U(T)$

iii)  $\frac{PV}{NkT} = \frac{V}{V - Nb} = \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V}}$



Para baixas densidades,  $\frac{Nb}{V} \ll 1$ .  $f(x) = \frac{1}{1-x} = f(0) + f'(0)x + \dots$

$$f(0) = 1 ; \quad f'(0) = + \frac{1}{(1-x)^2} \Big|_{x=0} = 1 ; \quad f(x) \approx 1 + x$$

Segue-se que  $\frac{PV}{NkT} \approx 1 + \left(\frac{Nb}{V}\right)$ , donde  $B_2(T) \equiv 1$ .

• O gás de esferas rígidas corresponde a uma interacção repulsiva quando as moléculas estão muito próximas. Esta repulsão reflecte-se no sinal positivo de  $B_2$ , que corresponde

98)

$$a) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_l - v_g)}$$

$$\lambda = 6 \text{ kJ/mol}$$

$$\rho_g = 0,91671 \text{ g/cm}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ u.}$$

1 mole de  $\text{H}_2\text{O}$  pesa 18g

$$0,91671 \text{ g} - 1 \text{ cm}^3$$

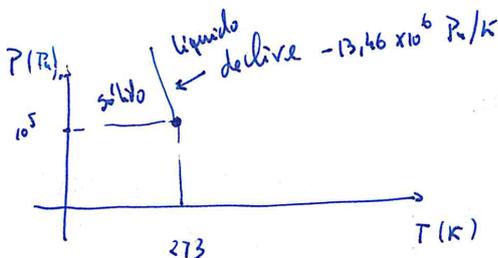
$$18 \text{ g} - x \text{ cm}^3$$

$$x = \frac{18}{0,91671} \approx 19,635 \text{ cm}^3$$

$$v_g = 19,635 \text{ cm}^3/\text{mol} = 19,635 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

De igual modo,  $\rho_l = 0,99984 \text{ g/cm}^3$  ;  $v_l = \frac{18}{0,99984} \times 10^{-6} = 18,003 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

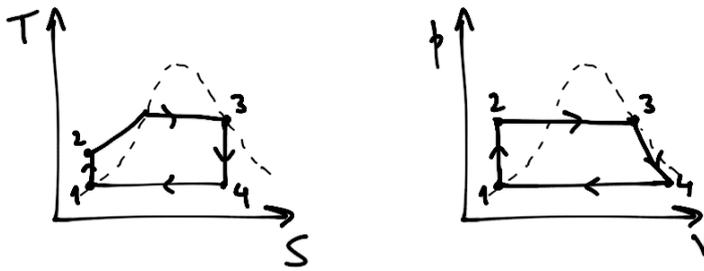
$$\frac{dP}{dT} = \frac{6 \times 10^3}{273 (18,003 - 19,635) \times 10^{-6}} \approx -13,46 \times 10^6 \text{ Pa/K}$$



$$b) \quad dP = -13,46 \times 10^6 dT$$

$$\Delta T = -1^\circ\text{C} = -1 \text{ K} \Rightarrow \Delta P = +13,46 \times 10^6 \text{ Pa}$$

a) Ciclo de Rankine:



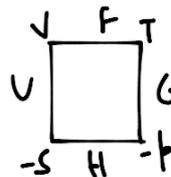
$$\begin{aligned}
 P_1 &= 1 \text{ atm} \\
 P_2 &= 30 \text{ atm} \\
 \dot{m} &= 1 \text{ kg/s} \\
 \dot{W}_{\text{turbina}} &= 304,2 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

- 1→2: compressão adiabática (bomba)  
 2→3: aquecimento e vaporização a pressão constante (caldeira)  
 3→4: expansão adiabática (turbina)  
 4→1: condensação a pressão constante (condensador)

b) Entalpia específica de referência:  $h_0 = 0 \text{ kJ/kg}$

$$T_0 = 0^\circ\text{C} \quad p_0 = 1 \text{ atm}$$

A pressão constante,  $Q = \Delta H$ ,  
logo



$$H = TdS + Vdp$$

$$m c \Delta T = H_1 - H_0$$

$$c \Delta T = h_1 - h_0, \text{ com } h_0 = 0$$

$$\begin{aligned}
 h_1 &= c \Delta T = 4,18 \times 100 = 418 \text{ J/g} = 418 \text{ kJ/kg} \\
 c &= 4,18 \text{ J/(g}\cdot\text{k)}
 \end{aligned}$$

c) 3: vapor de água saturado

Na turbina,  $-\dot{W} = \dot{m}(h_4 - h_3)$

$$h_4 - h_3 = -\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = -304,2 \text{ kJ/kg}$$

$$h_3 = 2804,2 \text{ kJ/kg}$$

$$h_4 = 2804,2 - 304,2 = 2500 \text{ kJ/kg}$$

$$2500 \text{ kJ/kg} = \alpha h_{\text{vapor}} + (1-\alpha)h_{\text{líquido}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha (h_{\text{vapor}} - h_{\text{líquido}}) = 2500 \text{ kJ/kg} - h_{\text{líquido}} \Rightarrow$$

entalpias específicas  
a 1 atm  
 $\alpha$  é a fração de vapor

$$\Rightarrow \alpha = 0,922$$

$$\text{fração de vapor: } \alpha = 0,922$$

$$\text{fração de líquido: } 1 - \alpha = 0,078$$

-----  
Nota: Processos a pressão constante:  $Q = \Delta H$

$$\text{Processos adiabáticos: } \dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}(h_f - h_i)$$

$$\downarrow$$
$$\rightarrow -\dot{W} = \dot{m}(h_f - h_i)$$

112)

$$l = 30 \text{ cm} \quad R_1 = 4 \text{ cm} \quad R_2 = 4,5 \text{ cm}$$

$$k = 2 \times 10^{-5} \text{ cal/s cm}^\circ\text{C}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$T_i = 90^\circ\text{C}$$

$$m = 1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$$

$$T_o = 20^\circ\text{C}$$

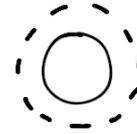
$$c = 1 \text{ cal/g}$$

$$T_f = 50^\circ\text{C}$$

$$\boxed{\frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dr}}$$

As perdas de calor ocorrem através da superfície cilíndrica:

$$\frac{dQ}{dt} = - \underbrace{2\pi R l k}_{\substack{\downarrow \\ \text{área da superfície cilíndrica}}} \frac{dT}{dr}$$



$$r \frac{dT}{dr} = C_1 \Leftrightarrow dT = C_1 \frac{dr}{r} \Rightarrow T(r) = C_1 \ln(r) + C_2$$

$$\begin{aligned} T(r=R_1) &= C_1 \ln(R_1) + C_2 = T \\ T(r=R_2) &= C_1 \ln(R_2) + C_2 = T_o \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad T_o - T = C_1 \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow C_1 = \frac{T_o - T}{\ln(R_2/R_1)}$$

$$\frac{dQ}{dt} = -2\pi l k \frac{(T_o - T)}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = (T - T_o) \frac{2\pi l k}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = A(T - T_o)$$

$$\searrow \quad \frac{dT}{dr} = \frac{C_1}{r}$$

O sentido positivo é definido por  $dQ$ , donde  $\frac{dQ}{dt} > 0$  corresponde a uma saída de calor do termo para o exterior.

Por outro lado,  $dQ = mc dT$ , com  $dQ$  negativo a corresponder a uma saída de calor

De modo a mettermos a convenção de sinais inicial, escrevemos  $dQ = -mc dT$  (positivo para a saída de calor)

$$\frac{dQ}{dt} = -mc \frac{dT}{dt} = A(T - T_0) \rightarrow \frac{dT}{dt} = -BT + C \quad \text{com}$$

$$\left. \begin{array}{l} B = \frac{A}{mc} = \frac{2\pi L k}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) mc} \\ C = B \cdot T_0 \end{array} \right\}$$

$$u = BT - C \quad \frac{1}{B} \frac{du}{dt} = -u \Leftrightarrow \frac{du}{dt} = -Bu \Leftrightarrow u(t) = u_0 e^{-Bt}$$

$$du = B dT$$

$$T(t) = \frac{u+C}{B} = \tilde{u}_0 e^{-Bt} + \frac{C}{B} = \tilde{u}_0 e^{-Bt} + T_0$$

$$\tilde{u}_0 = \frac{u}{B}$$

$$T(t=0) = \tilde{u}_0 + T_0 = T_i \rightarrow \tilde{u}_0 = T_i - T_0, \text{ então:}$$

$$T(t) = (T_i - T_0) e^{-Bt} + T_0 = T_i e^{-Bt} + T_0 (1 - e^{-Bt})$$

$$T(t_f) = (T_i - T_0) e^{-Bt_f} + T_0 = T_f \rightarrow e^{-Bt_f} = \frac{T_f - T_0}{T_i - T_0} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow t_f = -\frac{1}{B} \ln\left(\frac{T_f - T_0}{T_i - T_0}\right)$$

Esta é a equação que nos permite calcular o tempo necessário para o café aquecer até 50°C. Para tal:

$$B = \frac{2\pi l k}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) mc} = \frac{2\pi \cdot 30 \cdot 2 \times 10^{-5}}{\ln\left(\frac{4,5}{4}\right) \cdot 10^3 \cdot 1} = 3,2 \times 10^{-5}$$

$$t_f = -\frac{1}{3,2 \times 10^{-5}} \ln\left(\frac{50-20}{90-20}\right) = 2,65 \times 10^4 \text{ s} = 7,36 \text{ h} //$$

Nota: Calor total cedido ao café:

$$Q = mc \Delta T = 10^3 \cdot 1 \cdot (90 - 50) = 40\,000 \text{ cal}$$

$$\text{Verificação: } \frac{dQ}{dt} = mc \frac{dT}{dt} = mc (-B) (T_i - T_0) e^{-Bt} =$$

$$T(t) = (T_i - T_0) e^{-Bt} + T_0 \quad = -mc B (T_i - T_0) e^{-Bt}$$

$$\Delta Q = Q(t_f) - Q(0) = \int_0^{t_f} dQ = -\int_0^{t_f} mc B (T_i - T_0) e^{-Bt} dt =$$

$$= mc (T_i - T_0) \left[ e^{-Bt} \right]_0^{t_f} = mc (T_i - T_0) \left( \underbrace{e^{-Bt_f} - 1}_{\frac{T_f - T_0}{T_i - T_0}} \right) =$$

$$= mc (T_f - T_0) - (T_i - T_0) mc = mc (T_f - T_i)$$

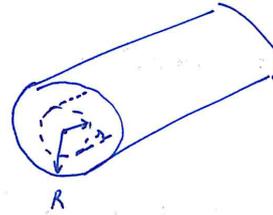
Nota ②: Se usarmos  $\frac{dQ}{dt} = -2\pi n l k \frac{dT}{dr} = \frac{k 2\pi l (T_i - T_0)}{\ln(r_2/r_1)} = \text{const}$

(i.e.  $\frac{dQ}{dt}$  independente do tempo e igual a  $\frac{dQ}{dt}(t=0)$ ), obtemos um valor bastante próximo:

$$\frac{dQ}{dt} = 2,24 \text{ cal/s} \quad Q_{\text{total}} = \frac{dQ}{dt} \Delta t \quad \Delta t = \frac{40\,000}{2,24} = 1,78 \times 10^4 \text{ s}$$

113)

$$a) \quad \frac{dQ}{dt} = -\kappa A(z) \frac{dT}{dz}$$



considerando uma superfície cilíndrica de raio  $z < R$  e comprimento  $l$  e assumindo simetria cilíndrica,  $\frac{dQ(z)}{dt} = -\kappa 2\pi z l \frac{dT}{dz}$

$$\frac{1}{l} \frac{dQ(z)}{dt} = -\kappa 2\pi z \frac{dT}{dz} \equiv j^2 \rho \pi z^2$$

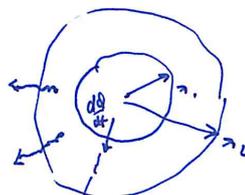
$$\frac{dT}{dz} = -\frac{j^2 \rho}{2\kappa} z \quad \rightarrow \quad T(z) = -\frac{j^2 \rho}{4\kappa} z^2 + C_1$$

$$T(z=R) = T_0 \quad \rightarrow \quad -\frac{j^2 \rho R^2}{4\kappa} + C_1 = T_0 \quad , \quad C_1 = T_0 + \frac{j^2 \rho R^2}{4\kappa}$$

$$T(z) = T_0 + \frac{j^2 \rho}{4\kappa} (R^2 - z^2) = T_0 + \frac{\rho I^2}{4\kappa \pi^2 R^4} (R^2 - z^2)$$

$$j = \frac{I}{\pi R^2}$$

Nota: se considerarmos duas superfícies cilíndricas concêntricas de raios  $r_1$  e  $r_2 > r_1$ , o fluxo de calor através da superfície de raio  $r_2$  é igual ao fluxo de calor através da superfície de raio  $r_1$ , mas a potência gerada por efeito Joule entre as duas superfícies



V.S.F.F. →

b)

$$\frac{dq}{dt} = hA\Delta T = h \cdot 2\pi R l (T_{\text{ar}} - T_R) \equiv j^2 \rho \pi R^2 l$$

$$T_R = T_{\text{ar}} - \frac{j^2 \rho \pi R^2}{2\pi R h} = T_{\text{ar}} - \frac{\rho I^2}{2\pi^2 h R^3}$$

Bonus:

O perfil de temperatura será igual ao da alinea a) com  $T_0 \rightarrow T_R$ ,

$$T(z) = \underbrace{T_{\text{ar}} - \frac{\rho I^2}{2\pi^2 h R^3}}_{T_R} + \frac{\rho I^2}{4\pi^2 k R^4} (R^2 - z^2)$$

Esta é a equação que nos permite calcular o tempo necessário para o café arrefecer até 50°C. Para tal:

$$B = \frac{2\pi l k}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) mc} = \frac{2\pi \cdot 30 \cdot 2 \times 10^{-5}}{\ln\left(\frac{4,5}{4}\right) \cdot 10^3 \cdot 1} = 3,2 \times 10^{-5}$$

$$t_f = -\frac{1}{3,2 \times 10^{-5}} \ln\left(\frac{50-20}{90-20}\right) = 2,65 \times 10^4 \text{ s} = 7,36 \text{ h} //$$

Nota: Calor total cedido ao café:

$$Q = mc \Delta T = 10^3 \cdot 1 \cdot (90 - 50) = 40\,000 \text{ cal}$$

$$\text{Verificação: } \frac{dQ}{dt} = mc \frac{dT}{dt} = mc (-B) (T_i - T_0) e^{-Bt} =$$

$$T(t) = (T_i - T_0) e^{-Bt} + T_0 = -mc B (T_i - T_0) e^{-Bt}$$

$$\Delta Q = Q(t_f) - Q(0) = \int_0^{t_f} dQ = -\int_0^{t_f} mc B (T_i - T_0) e^{-Bt} dt =$$

$$= mc (T_i - T_0) \left[ e^{-Bt} \right]_0^{t_f} = mc (T_i - T_0) \left( \underbrace{e^{-Bt_f} - 1}_{\frac{T_f - T_0}{T_i - T_0}} \right) =$$

$$= mc (T_f - T_0) - (T_i - T_0) mc = mc (T_f - T_i)$$

Nota ②: Se usarmos  $\frac{dQ}{dt} = -2\pi n l k \frac{dT}{dr} = \frac{k 2\pi l (T_i - T_0)}{\ln(r_2/r_1)} = \text{const}$

(i.e.  $\frac{dQ}{dt}$  independente do tempo e igual a  $\frac{dQ}{dt}(t=0)$ ), obtemos um valor bastante próximo:

$$\frac{dQ}{dt} = 2,24 \text{ cal/s} \quad Q_{\text{total}} = \frac{dQ}{dt} \Delta t \quad \Delta t = \frac{40\,000}{2,24} = 1,78 \times 10^4 \text{ s}$$

121)

$$e = 0,9$$

$$S = 0,9 \text{ m}^2$$

$$T_0 = 22^\circ\text{C} = 295 \text{ K}$$

$$\text{a) } T_1 = 35^\circ\text{C} = 308 \text{ K}$$

$$\lambda_{\text{max}} T = 2,898 \times 10^{-3} \rightarrow \lambda_{\text{max}} = 9,41 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$\text{b) } T_2 = -5^\circ\text{C} = 268 \text{ K}$$

$$I_e = e \sigma T_1^4 = e \times 5,67 \times 10^{-8} \times 308^4 = e \cdot 510,3 \text{ W/m}^2$$

$$I_a = e \sigma T_2^4 = e \times 5,67 \times 10^{-8} \times 268^4 = e \cdot 292,5 \text{ W/m}^2$$

↓

as expressões são iguais. Um corpo espelhado não emite nem absorve radiação.

$$P = (I_e A_e - I_a A_a) = 0,9 \times 510,3 \times 0,9 - 0,9 \times 292,5 \times 0,9 = 174,2 \text{ W}$$

Nota: Estamos a contar apenas com a área de pele do campista voltada para cima. Assume-se que a parte de baixo equilibra com o chão.

$$\text{c) } P_{\text{net}} = 50 \text{ W}$$

Trocas com o ar: condução e convecção → sobra só a radiação

$$I_e A_e = I_a A_a + P_{\text{net}}$$

$$e \sigma T^4 A_e = e \sigma T_2^4 A_a + P_{\text{net}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow T^4 = T_2^4 \frac{A_a}{A_e} + \frac{P_{\text{net}}}{e \sigma A_e}$$

$$T^4 = T_2^4 + \frac{P_{\text{net}}}{e \sigma A_e} = 268^4 + \frac{50}{0,9 \times 5,67 \times 10^{-8} \times 0,9} = 6,247 \times 10^9 \text{ K}^4$$

$$T \approx 281,1 \text{ K} = 8,14^\circ\text{C}$$

d)  $\frac{dQ}{dt} = \text{const} = -kA \frac{dT}{dx}$ , em que esta constante corresponde à potência do metabolismo:

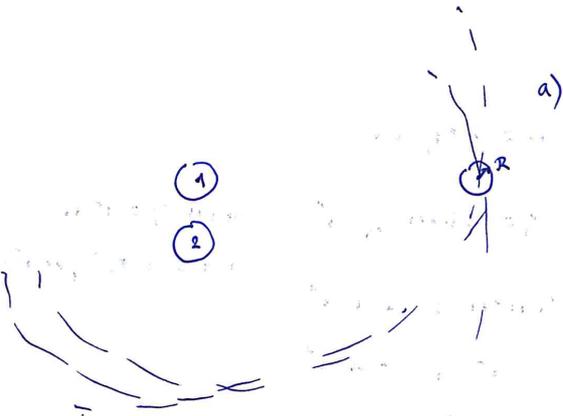
$$\frac{dQ}{dt} = -50 \text{ W}$$

$$kA \frac{dT}{dx} = 50$$

⇓

$$kA \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} = 50 \Leftrightarrow k = \frac{50}{A(T_2 - T_1)} \Delta x$$

$$k = \frac{50 \cdot 0,02}{0,9 \cdot (36 - 8)} \approx 0,04 \text{ W/m}$$



• Potência radiada por cada um dos Sois:

$$I_i^{\circ} = \sigma T_i^4$$

$$P_i = I_i^{\circ} 4\pi R_i^2 = 4\pi R_i^2 \sigma T_i^4$$

• Potência por unidade de área à distância  $d_i$  da

$$\text{estrela } i: I_i(d_i) = \frac{P_i}{4\pi d_i^2} = \sigma T_i^4 \frac{R_i^2}{d_i^2}$$

• Potência recebida pelo planeta:  
de cada estrela  $I_i(d_i) \pi R^2 = \sigma T_i^4 \frac{R_i^2}{d_i^2} \pi R^2$

• Potência radiada pelo planeta:  $P_{\text{rad}} = \sigma T^4 4\pi R^2$

Em equilíbrio  $P_{\text{inc}} = P_{\text{rad}}$

$$\sigma \pi R^2 \left[ T_1^4 \frac{R_1^2}{d_1^2} + T_2^4 \frac{R_2^2}{d_2^2} \right] = \sigma \pi R^2 (4 T^4)$$

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ T_1^4 \frac{R_1^2}{d_1^2} + T_2^4 \frac{R_2^2}{d_2^2} \right]^{1/4}$$

$$b) T = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{5636^4 (0.95 \times 6.96 \times 10^8)^2}{44,111 \times 10^{31}} + \frac{3357^4 (0.35 \times 6.96 \times 10^8)^2}{7,53 \times 10^{30}} \right]^{1/4} \frac{1}{\sqrt{1,5 \times 10^{11}}} \approx 2,58 \times 10^{-6}$$

$$\approx 265,5 \text{ K.}$$

A temperatura real é de 245 K ☺

$$N=4 \rightarrow \sum_i n_i = 4$$

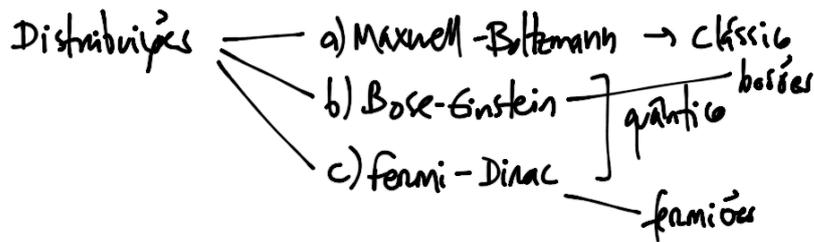
$$\sum_i n_i \epsilon_i = 3 \quad (\text{energia interna do sistema})$$

O nível mais energético que pode ser ocupado é o correspondente a  $E=6 \rightarrow$  nesta configuração, há 1 partícula em  $E=6$  e 3 partículas em  $E=-1$

Podemos construir uma tabela com as possibilidades:

$E=6$	1												
$E=5$		1											
$E=4$			1		1								
$E=3$				1		1				1			
$E=2$				1			2	1			1		
$E=1$			1			1		2			1	3	
$E=0$		1			2	1	1		3	2		1	
$E=-1$	3	2	2	2	1	1	1	1					Total
M.B.	4	12	12	12	12	24	12	12	4	12	4		120
B.E.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	11
f.D.	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1

nº de configurações possíveis



→ A contagem de configurações para o caso clássico (M.B.) é um simples exercício de probabilidades (combinações):

Por exemplo, a segunda coluna, em que a distribuição é:

- 1 partícula em  $E=5$
- 1 partícula em  $E=0$
- 2 partículas em  $E=-1$

$$\binom{4}{2} \times 2 = \frac{4!}{2!2!} \times 2 = 12$$

escolha do par que ocupa o mesmo nível

sobram 2 partículas, para distribuir por 2 níveis distintos

2 possibilidades

Alternativamente, combinações:

$$\binom{2}{1} \times \binom{1}{1} = \frac{2!}{1!1!} \times 1 = 2$$

→ No caso quântico, cada configuração ocorre apenas uma vez (no máximo). O que distingue as duas distribuições de B.E. e F.D. é a (im)possibilidade de ter partículas no mesmo nível.

- B.E. → bósons → é possível ter vários bósons no mesmo nível
- F.D. → férmions → não pode haver mais do que 1 férmion no mesmo nível (Princípio de Exclusão de Pauli)

a) A entropia aumenta, claro. A configuração macroscópica "misturado" é muito mais provável que "separados".

b) Macroscopicamente:  $N_1 = N_2 = N$

$$pV = NKT \Leftrightarrow NK = \frac{pV}{T} \quad NK = 185,58$$

$$\Delta S_1(\text{H}_2) = NK \ln(V_f/V_i) = NK \ln(2)$$

$$\Delta S_2(\text{O}_2) = NK \ln(V_f/V_i) = NK \ln(2)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2NK \ln(2) = 257 \text{ J/K}$$

A justificação porque isto se pode fazer vem da estatística.

Se o volume for dividido em células de volume elementar  $h$ , microscopicamente:

$$S = k \log \Omega$$

$$\Omega_i(\text{H}_2) = (V_i/h)^N$$

$$\Omega_i(\text{O}_2) = (V_i/h)^N$$

$$\Omega_f(\text{H}_2) = (V_f/h)^N$$

$$\Omega_f(\text{O}_2) = (V_f/h)^N$$

$$\Omega_f = \Omega_f(\text{H}_2) \Omega_f(\text{O}_2)$$

$$\Delta S = S_f - S_i = 2Nk [\log(V_f/h) - \log(V_i/h)] = 2Nk \log(V_f/V_i)$$

$$\Omega_i = \Omega_i(\text{H}_2) \Omega_i(\text{O}_2)$$

$$S_i = k \log \Omega_i$$

$$S_i = k \log \Omega_i(\text{H}_2) + k \log \Omega_i(\text{O}_2) =$$

$$= 2Nk \log(V_i/h)$$

$$S_f = k \log \Omega_f =$$

$$= k \log \Omega_f(\text{H}_2) + k \log \Omega_f(\text{O}_2) =$$

$$= 2Nk \log(V_f/h)$$

O paradoxo de Gibbs desaparece se considerarmos as partículas "indistinguíveis,"

$$\Omega_i(H_2) \rightarrow \left(\frac{V_i}{h}\right)^N \frac{1}{N!}, \text{ etc.}$$

No caso de partículas diferentes, obtém-se o mesmo. Para partículas iguais dá  $\Delta S = 0$

c) Processo irreversível,  $\Delta S = 0$ .

5 níveis de energia:  $\epsilon_n = n \epsilon_1$

$$\epsilon_0 = 0 \quad \epsilon_1 \quad \epsilon_2 = 2\epsilon_1 \quad \epsilon_3 = 3\epsilon_1 \quad \epsilon_4 = 4\epsilon_1$$

$$\epsilon_1 = 0,01 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$T = 205 \text{ K}$$

a) Função de partição:

$$Z = \sum_{n=0}^4 \exp(-\epsilon_n/kT) = \sum_{n=0}^4 \exp\left(-\frac{n\epsilon_1}{kT}\right) = \sum_{n=0}^4 \left(\exp\left(-\frac{\epsilon_1}{kT}\right)\right)^n = \frac{\exp(-5\epsilon_1/kT) - 1}{\exp(-\epsilon_1/kT) - 1} \approx 2,177$$

Série geométrica:

$$\sum_{n=0}^N r^n = \frac{1 - r^{N+1}}{1 - r}$$

$$b) P_i = \frac{\exp(-\epsilon_i/kT)}{Z}$$

$$P_0 = \frac{1}{Z} \approx 0,459$$

$$P_2 \approx 0,148$$

$$P_1 = \frac{\exp(-\epsilon_1/kT)}{Z} \approx 0,2$$

$$P_3 \approx 0,084$$

$$P_4 \approx 0,048$$

$$c) \langle U \rangle = \sum_{n=0}^4 \epsilon_n P_n = 0,0099975 \text{ eV}$$

d)

Energia	0	0,01	0,02	0,03	0,04	configurações
A energia total do sistema é 0,04 eV.	3	0	0	0	1	4
	2	1	0	1	0	12
	2	0	2	0	0	6
	1	2	1	0	0	12
	0	4	0	0	0	1
						35

Explicação das configurações possíveis:

1º caso: Queremos distribuir 3 partículas em  $n=0$  e uma em  $n=4$ . Uma vez que as partículas são distinguíveis, esta distribuição é feita usando combinações:

$$\begin{aligned} {}_s^n C &= \binom{n}{s} = \frac{n!}{s!(n-s)!} & \boxed{\epsilon_0} & \quad \boxed{\epsilon_4} \\ & & {}_3^4 C & \times {}_1^1 C = \frac{4!}{3!1!} \times \frac{1!}{1!0!} \\ & & & = 4 \times 1 = 4 \end{aligned}$$

→ O número de configurações (formas de distribuir as partículas pelos níveis de acordo com a tabela) dos restantes casos fazem-se de forma análoga.

e) Agora queremos calcular a probabilidade de a partícula A se encontrar em  $n=2$ .

Há 2 casos na tabela que prevêm a hipótese de haver partículas em  $n=2$ :

i) 2 partículas em  $n=0$  e 2 partículas em  $n=2$

ii) 1 partícula em  $n=0$ , 2 partículas em  $n=1$  e 1 partícula em  $n=2$

$\#(\text{Config. } i) = 6$  → no entanto, estas configurações incluem casos em que A não está em  $n=2$  (i.e. A está em  $n=0$ ). Assim, ao  $\#$  de configurações total temos que retirar o caso em que A está em  $n=0$ .

$$\begin{aligned} \# i \Big|_{A \text{ em } n=2} &= \frac{6}{2} = 3 & \hookrightarrow {}_1^2 C &= \frac{2!}{1!1!} = 2 \end{aligned}$$

$\# \text{Config. ii}) = 12$ , o que inclui as possibilidades de A estar em  $n=0, n=1$  ou  $n=2$ .



$${}^4_3C = 4$$

Então,  $\# \text{ii} \Big|_{A \text{ em } n=2} = 12/4 = 3$

Temos então que a probabilidade pedida é  $P_2 = \frac{3+3}{35} = \frac{6}{35}$   
 $\approx 0,171$

130)

$$a) \quad \begin{array}{c|c} A & B \\ \hline +1 & +1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ -1 & -1 \end{array} \quad \Omega = 4 (= 2 \times 2)$$

(spin)

$$b) \quad E = -J s_1 s_2 - H(s_1 + s_2)$$

$$E_{++} = -J - 2H$$

$$E_{+-} = E_{-+} = J$$

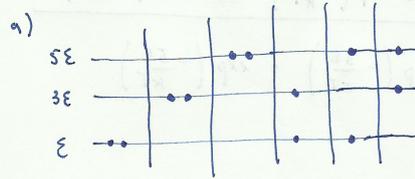
$$E_{--} = -J + 2H$$

$$Z = \exp\left(-\frac{-J-2H}{kT}\right) + 2 \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{-J+2H}{kT}\right)$$

$$P_{++} = \frac{\exp\left(\frac{J+2H}{kT}\right)}{Z}$$

$$P_{+-} = P_{-+} = \frac{\exp\left(\frac{-J}{kT}\right)}{Z}$$

$$P_{--} = \frac{\exp\left(\frac{J-2H}{kT}\right)}{Z}$$

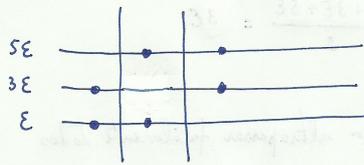


Bosões

6 microestados

$$E_1 = 2E; E_2 = 6E; E_3 = 10E; E_4 = 4E;$$

$$E_5 = 6E; E_7 = 8E$$



Fermiões (tem um princípio de exclusão)

$$E_1 = 4E; E_2 = 6E; E_3 = 8E$$

3 microestados

Quando  $T \rightarrow 0$  o sistema vai para o nível de energia mais baixa

bosões: estado  $E_1$ , 2 partículas no nível  $E$ , nenhuma nos restantes

fermiões: estado  $E_1$ , 1 partícula no nível  $E$ , 1 partícula no nível  $3E$ , nenhuma no nível  $5E$

$$b) \quad Z = \sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{6E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{8E}{kT}\right)$$

i)

$$P_i = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \frac{1}{Z} \quad P_1 = \exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) \frac{1}{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{6E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{8E}{kT}\right)}$$

$$P_2 = \frac{\exp\left(-\frac{6E}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{6E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{8E}{kT}\right)}$$

$$P_3 = \frac{\exp\left(-\frac{8E}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{6E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{8E}{kT}\right)}$$

v.s.f.f.

ii)

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = \frac{4E \exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) + 6E \exp\left(-\frac{6E}{kT}\right) + 8E \exp\left(-\frac{8E}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{6E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{8E}{kT}\right)}$$

iii)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = 1 \quad \text{Neste limite } P_1 = P_2 = P_3 = \frac{1}{3}$$

$$\langle E \rangle = \frac{4E + 6E + 8E}{3} = 6E$$

A energia térmica disponível é suficiente para ultrapassar facilmente todos os barreiras de potencial, pelo que todos os microestados são equiprováveis independentemente da sua energia ( $\Rightarrow \langle E \rangle$  é a média aritmética de  $E_i$ )

iv) No limite das baixas temperaturas, o termo dominante em  $Z$  é

$$\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right) \quad (\text{os restantes termos vão para zero mais rapidamente})$$

$$Z \sim \exp\left(-\frac{4E}{kT}\right)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} P_1 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right)} = 1$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} P_2 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\exp\left(-\frac{6E}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right)} = \lim_{T \rightarrow 0} \exp\left(-\frac{2E}{kT}\right) = 0$$

De igual modo,  $\lim_{T \rightarrow 0} P_3 = 0$ . Temos ainda  $\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{4E \exp\left(-\frac{4E}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{4E}{kT}\right)}$

Assim,  $\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = 4E$ . O sistema vai para o nível de energia mais baixa,

$$E = E_1 = 4E, \text{ como antecipado em a)}$$

a)  $(1, 1, 0) \quad E_1 = E_2$

$(1, 0, 1) \quad E_2 = E_3$

$(0, 1, 1) \quad E_3 = E_2 + E_3$

A probabilidade de encontrar o sistema num dado estado  $i$  é proporcional ao factor de Boltzmann,  $\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ ,  $P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}$ .

Quando  $T \rightarrow 0$  resulta  $P_i \rightarrow 1$  para o estado de menor energia e  $P_i \rightarrow 0$  nos restantes casos. Assim, quando  $T \rightarrow 0$  o sistema vai encontrar-se no estado de menor energia,  $(1, 1, 0)$ , com  $E_1 = E_2$ .

c)  $Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad ; \quad Z_F = \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2 + E_3}{kT}\right)$

$Z_B = 1 + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2 + E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2E_3}{kT}\right)$

d) Quando  $T \rightarrow \infty$  todos os termos da função de partição são da mesma ordem ( $\rightarrow 1$ ).

A aproximação de truncar a função de partição nos termos de menor energia será válida para baixas temperaturas (Neste caso concreto, quando  $\exp\left(-\frac{E_2 + E_3}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$  - para os fermiões -, e  $\exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$  ou  $\exp\left(-\frac{2E_2}{kT}\right) \ll \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$  - para os bósons).

$$U = \sum_i P_i U_i$$

Mantendo apenas os 2 termos dominantes,  $Z_F \approx \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right)$  e  $\xrightarrow{\text{v.s.f.f.}}$

b)  $(2, 0, 0) \quad E_1 = 0$

$(1, 1, 0) \quad E_2 = E_2$

$(1, 0, 1) \quad E_3 = E_3$

$(0, 2, 0) \quad E_4 = 2E_2$

$(0, 1, 1) \quad E_5 = E_2 + E_3$

$(0, 0, 2) \quad E_6 = 2E_3$

Tal como no caso anterior, quando  $T \rightarrow 0$  o sistema vai encontrar-se no estado de menor energia, neste caso o estado  $(2, 0, 0)$  de energia  $E_1 = 0$ .

$$U_F \approx \frac{\epsilon_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right) + \epsilon_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{kT}\right)} = \frac{\epsilon_2 + \epsilon_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)} \quad (1)$$

$$= \frac{\epsilon_2 + \epsilon_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)} \times \frac{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)} =$$

$$= \frac{\epsilon_2 + (\epsilon_3 - \epsilon_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) - \epsilon_3 \left[ \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) \right]^2}{1 - \left[ \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) \right]^2} \approx \epsilon_2 + (\epsilon_3 - \epsilon_2) \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)$$

negligenciando os termos em  
 $\left[ \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right) \right]^2$

Nota: o resultado pode também obter-se de (1) através da expansão em série de Taylor de  $f(x) = \frac{1}{1+x} \approx 1 - x + O(x^2)$

Para o caso de bósons,  $Z_0 \approx 1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)$  e

$$U_B \approx \frac{0 + \epsilon_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)} \approx \epsilon_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)$$

$\exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right) \ll 1$  para baixas temperaturas.

$$e) \quad C = \frac{dU}{dT} \quad C_F = \frac{(\epsilon_3 - \epsilon_2)^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT}\right)$$

$$C_B = \frac{\epsilon_2^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{kT}\right)$$

Em ambos os casos  $C = \frac{E^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ , com  $E = \epsilon_3 - \epsilon_2$  para

o fóton e  $E = \epsilon_2$  para os bósons.

•  $C \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow 0$ , o que está de acordo com a 3ª Lei da termodinâmica

$C \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow \infty$ , o que faz sentido, pois todos os níveis de energia

já estão igualmente ocupados e aumentar a temperatura não faz aumentar a energia do sistema (relembra no entanto os sistemas de temperatura absoluta negativa :), apesar da expressão obtida só ser válida para baixas temp.

• O resultado acima mostra que  $C$  tem que ter (pelo menos) um máximo (pois  $C > 0$ ). Podemos antecipar que o máximo vai corresponder à anomalia de Schottky, que ocorre quando a temperatura é tal que começa a ser fácil fazer a energia do sistema passar de  $E_1$  para  $E_2$  quando se aumenta ligeiramente a temperatura. Ou seja, para os férmions esperamos que o máximo ocorra para  $kT \sim E_2 - E_1 = E_3 - E_2$  e para os bósons para  $kT \sim E_2 - E_1 = E_2$ .

Calculando o máximo de  $C$  obtemos:  $\frac{dC}{dT} = 0$

$$\frac{E^2}{k} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ -\frac{2}{T^3} + \frac{E}{kT^4} \right] = 0 ; \quad kT = \frac{E}{2}$$

i.e.,  $kT = \frac{E_3 - E_2}{2}$  para os férmions e  $kT = \frac{E_2}{2}$  para os bósons, em

concordância com a análise qualitativa acima.

140)

a)  $E = \frac{1}{2} m v^2 + m g z$

b)  $P(\vec{n}, \vec{v}) \propto \exp(-\frac{1}{2} m v^2 / kT) \exp(-\frac{m g z}{kT})$

→ A distribuição de velocidades é Maxwelliana a cada altitude (e igual)

→ A distribuição na altitude é  $P(z) \propto \exp(-m g z / kT)$

$$n(z) = n(0) \exp \frac{-m g z}{kT}$$