

1.

a) Um gás ideal é um gás em que os átomos (ou moléculas) do gás não interagem entre si. Deste modo, a sua energia interna é apenas a soma das energias cinéticas das partículas individuais (não há energia de interacção):

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2}{N} = N \langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

(a temperatura é definida como uma medida da energia cinética média do gás ideal!).

—r

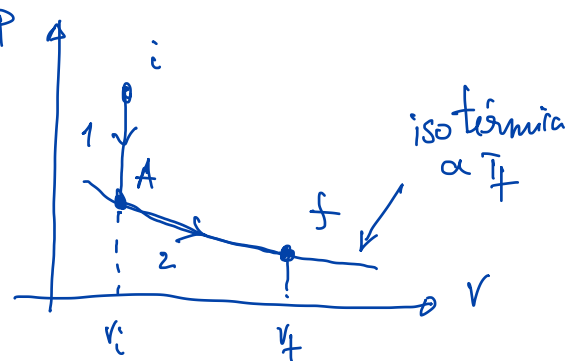
Uma resposta alternativa poderia ser por via histórica e as observações de Joule de que a temperatura de um gás sufocido não varia numa expansão livre

b) A energia interna é uma função de estado  $\Rightarrow \Delta U = \int_i^f -U_i$  não depende do caminho de  $i$  a  $f$ . Podemos calcular  $\Delta U$  no caminho:

1.  $i \rightarrow A$ , onde  $V_A = v_i$  e  $T_A = T_f$

2.  $A \rightarrow f$

Em 1:  $\Delta U = Q - W = Q = n C_V (T_f - T_i)$   
 $\underbrace{W=0, \Delta V=0}$



Em 2:  $T_A = T_f \Rightarrow \Delta U = 0$ , pois  $U = U(T)$ . Logo  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U_1 = n C_V \Delta T$

2.

$$M = 155 \text{ g}$$

$$T_i = -196^\circ\text{C} = 273 - 196 = 77 \text{ K}$$

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

$$T_a = 15^\circ\text{C} = 273 + 15 = 288 \text{ K}$$

$$c(\text{Al}) = 653 \text{ J/kg K}$$

$$c_a = 4187 \text{ J/kg K}$$

$$c_g = 2108 \text{ J/kg K}$$

$$\lambda_f = 334 \text{ kJ/kg}$$

a) i) água aquece até  $0^\circ\text{C}$ 

$$Q_1 = m c_a \Delta T = 0,08 \times 4187 \times 15$$

$$\approx 5024 \text{ J}$$

(calor cedido pela água)

ii) objeto aquece até  $0^\circ\text{C}$ 

$$Q_2 = M c_{\text{Al}} \Delta T = 0,155 \times 653 \times 196 \approx 19838 \text{ J}$$

iii) [ Se a água solidificasse completamente, o calor libertado seria  $Q_3' = m \lambda_f = 0,08 \times 334 \times 10^3 \approx 26720 > Q_2 \Rightarrow$  água não solidifica totalmente ]

(Como  $Q_1 + Q_3' > Q_2$  e  $Q_1 < Q_2$ , o equilíbrio faz-se a  $T_f = 0^\circ\text{C}$ )

$$Q_3 = m_g \lambda_f \quad ; \quad Q_1 + Q_3 = Q_2 \quad ; \quad Q_3 = Q_2 - Q_1 \quad ; \quad m_g = \frac{Q_2 - Q_1}{\lambda_f}$$

$$m_g \approx \frac{19838 - 5024}{334 \times 1000} \approx 0,0444 \text{ kg} = 44,4 \text{ g} \quad ; \quad T_f = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$$

$$b) \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

i) Aquecimento da água

$$dQ = m c_a dT$$

$$\Delta S_1 = \frac{dQ}{T} = m c_a \frac{dT}{T} \quad ; \quad \Delta S_1 = \int_{T_a}^{T_f} m c_a \frac{dT}{T} = m c_a \ln\left(\frac{T_f}{T_a}\right)$$

$$= 0,08 \times 4187 \ln\left(\frac{273}{288}\right) \approx -17,9 \text{ J/K}$$

ii) Aquecimento do objeto

$$\Delta S_2 = \frac{dQ}{T} = M c_{\text{Al}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_i}^{T_f} M c_{\text{Al}} \frac{dT}{T} = M c_{\text{Al}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 0,155 \times 653 \times \ln\left(\frac{273}{77}\right) \approx 128,1 \text{ J/K}$$

$$\text{iii) Solidificação da água: } \Delta S_3 = -\frac{Q_3}{T_f} = -\frac{mg \lambda_f}{T} = -\frac{0,0444 \times 334 \times 1000}{273} = -54,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \approx 128,1 - 17,9 - 54,3 = 55,9 \text{ J/K} > 0, \text{ como tinha que ser num processo irreversível.}$$

$$\text{c) } \Delta S = \Delta S_{\text{objeto}} + \Delta S_{\text{fontes}}$$

$$\Delta S_{\text{objeto}} = \Delta S_2 = 128,1 \text{ J/K, pois a entropia é uma função de estado!}$$

(e o objeto fonte e chega aos mesmos estados do caso anterior).

$$\Delta S_{\text{fontes}} = \Delta S_F^{(1)} + \dots + \Delta S_F^{(196)} \quad (\text{são usadas 196 fontes :}).$$

$$\text{Para a fonte } i, \Delta S_F^{(i)} = \frac{Q_i}{T_i} = -\frac{M c_{\text{AL}} \Delta T}{T_i}, \text{ onde } T_i \text{ é a temperatura da fonte e } \Delta T = 1 \text{ K}$$

$$\Delta S_F = -\sum_{i=1}^{196} \frac{M c_{\text{AL}} \Delta T}{77+i} = -M c_{\text{AL}} \Delta T \underbrace{\sum_{i=1}^{196} \frac{1}{77+i}}_{1,261} = -0,155 \times 653 \times 1 \times 1,261$$

$$\approx -127,6 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_F \approx 128,1 - 127,6 \text{ J/K} = 0,5 \text{ J/K} \ll 55,9 \text{ J/K da alínea anterior :}$$

d) Com uma infinidade de fontes o processo torna-se reversível e  $\Delta S = 0!$

$$\left[ \Delta S_F = \lim_{N \rightarrow \infty} -\sum_{i=1}^N \frac{M c_{\text{AL}} \Delta T}{T_i} = -\int_{T_i}^{T_f} \frac{M c_{\text{AL}}}{T} dT = -\Delta S_2 ; \Delta S = \Delta S_F + \Delta S_2 = 0 \right]$$

3.

$$n_1 = 1 \text{ mole}$$

$$P_1 = 5 \text{ atm}$$

$$l_1 = 30 \text{ cm}$$

$$P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$l_2 = 50 \text{ cm}$$

$$T_i = 25^\circ\text{C} = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$a) \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_a = 0$$

$$\Delta U_1 = n_1 C_{V1} \Delta T_1 ; \Delta U_2 = n_2 C_{V2} \Delta T_2$$

$$\Delta U_a = m_a C_a \Delta T_a$$

Has no equilibrio final  $T_1 = T_2 = T_a$ , donde

$$\Delta T_1 = \Delta T_2 = \Delta T_a = \Delta T$$

$$\text{Logo } (n_1 C_{V1} + n_2 C_{V2} + m_a C_a) \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

$$(T_f = T_i = 298 \text{ K})$$

b) Na situação inicial,  $V_2 = V_1 \frac{l_2}{l_1}$  ;  $P_2 = \frac{P_1}{5}$

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{R T_i} = \frac{1}{5} \frac{P_1 V_1 \frac{5}{3}}{R T_i} = \frac{1}{3} n_1 \approx 0,33 \text{ mol}$$

$$c) P_{1f} = P_{2f} = P_f$$

$$T_{1f} = T_{2f} = T_f = 298 \text{ K}$$

$$V_{1f} + V_{2f} = V_{\text{Tot}}$$

$$n_1 R T_f = P_f V_{1f}$$

$$n_2 R T_f = P_f V_{2f}$$

$$\frac{V_{2f}}{V_{1f}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{V_{2f}}{V_{1f}} = \frac{l_{2f}}{l_{1f}} \rightarrow l_{2f} = \frac{1}{3} l_{1f} ; l_{1f} + l_{2f} = l$$

$$l_{1f} + \frac{1}{3} l_{1f} = l \quad \frac{4}{3} l_{1f} = l \quad l_{1f} = \frac{3 \times 80}{4} = 60 \text{ cm}$$

$$d) \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + n_1 R \ln\left(\frac{V_f}{V_{1i}}\right) = 0 + n_1 R \ln\left(\frac{24}{\frac{60}{30}}\right) = 1 \times 8,314 \times \ln\left(\frac{60}{30}\right)$$
$$= 8,314 \ln(2) \approx 5,763 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln\left(\frac{V_{2f}}{V_{2i}}\right) = \frac{1}{3} \times 8,314 \times \ln\left(\frac{20}{50}\right) = -\frac{8,314}{3} \ln(2,5) \approx -2,539 \text{ J/K}$$

$\Delta S \approx 3,22 \text{ J/K} > 0$ , como devia que ser num processo espontâneo.