

TERMODINÂMICA FÍSICA  
Exame / Recuperação de MAP

Recuperação de MAP

1º ano: 1 ou 2 grupos à escolha

2º ano: grupos 1 e 2 (MAP#1) ou grupos 3 e 4 (MAP#2)

Justifique cuidadosamente as suas respostas e apresente detalhadamente todos os cálculos que efectuar.

1. [5.0 val]

Considere uma mole de vapor de água à pressão atmosférica e à temperatura  $T_v = 120$  °C.

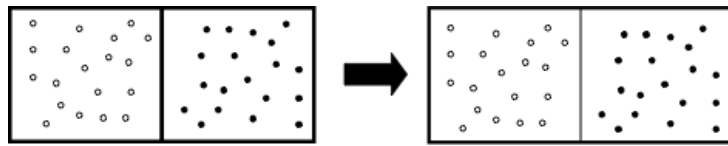
- (a) [1.0 val] Sabendo que a molécula de vapor de água não é linear, que o primeiro nível de energia de rotação está aproximadamente 0,0023 eV acima do estado fundamental e que o primeiro nível de energia de vibração está aproximadamente 0,20 eV acima do estado fundamental, estime a capacidade calorífica molar a volume constante do vapor de água nas condições do problema.

[Nota: se não resolveu esta alínea, considere  $C_V = \frac{3}{2}R$  nas alíneas seguintes]

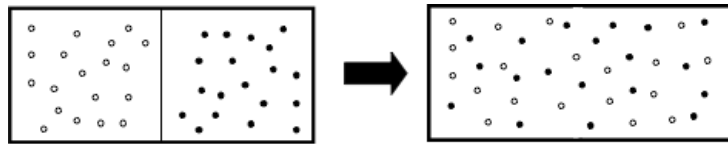
- (b) O vapor de água é agora injectado num recipiente isolado, de capacidade calorífica  $C = 25$  J/°C e volume constante, contendo um objecto de cobre de massa  $m_c = 100$  g à temperatura  $T_c = -50$  °C (em equilíbrio com o recipiente). Considere que o calor específico do cobre é aproximadamente constante na gama de temperaturas do problema, com o valor  $c_c \simeq 385$  J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. O calor específico da água (no estado líquido) é  $c_a = 4,182$  J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, o calor latente de vaporização da água é  $\lambda_v = 2257$  kJ/kg, o calor latente de fusão é  $\lambda_f = 334$  kJ/kg, o calor específico do gelo é  $c_g = 2093$  J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> e a massa atómica da água é  $m(H_2O) = 18$  uma.
- [1.5 val] Determine a temperatura final de equilíbrio
  - [1.0 val] Determine as massas de gelo, água e vapor de água no equilíbrio.
  - [1.5 val] Calcule a variação de entropia do processo, indicando se o processo é reversível ou irreversível.

2. [5.0 val]

- (a) [1.0 val] Partindo da primeira lei da termodinâmica, obtenha a expressão que permite calcular a variação de entropia de um gás ideal, em função da pressão e da temperatura. Indique nos passos da dedução que passagens são apenas válidas no caso de transformações reversíveis e se a expressão final é válida com generalidade ou só para transformações reversíveis.
- (b) Considere dois gases perfeitos monoatômicos *diferentes*, que ocupam volumes iguais  $V_1 = V_2 = V$  de um recipiente isolado de paredes rígidas e indeformáveis, separados por uma divisória fixa (ver figura). Inicialmente, cada recipiente contém  $n_1$  e  $n_2$  moles de gás, às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respetivamente.
- i. [1.0 val] Admita que se retira o isolamento térmico da divisória fixa que separa os dois reservatórios. Obtenha a expressão da temperatura final dos gases, na situação de equilíbrio térmico, em função dos dados do problema.



- ii. Considere  $n_1 = n_2 = 1$  mol. Admita que se retira a divisória que separa os dois reservatórios, permitindo-se a mistura dos dois gases, deixando-se o sistema atingir um novo estado de equilíbrio.



- A. [1.0 val] Calcule a variação da entropia do Universo devido ao processo de expansão dos dois gases, e conclua sobre a sua reversibilidade ou irreversibilidade.
- B. [1.0 val] Como espera que se modifique a resposta à alínea anterior se os gases forem iguais? Justifique.  
A teoria utilizada prevê diferença entre os dois casos?
- C. [1.0 val] Verifique como se modifica o cálculo da entropia em ambos os casos (gases iguais e gases diferentes) se na expressão do cálculo da entropia substituir  $V$  por  $V/n$  (onde  $n$  é o número de moles de um dado gás no volume  $V$  considerado).  
[Sugestão: para o caso de gases iguais defina cuidadosamente os estados iniciais e finais,  $i$  e  $f$ , e recorde que  $\Delta S = S_f - S_i$ ]

3. [5.0 val] Neste problema pretendemos estudar propriedades da transição de fase líquido-vapor.
- (a) [0.5 val] Considere um gás de van der Waals. Represente esquematicamente as isotérmicas num diagrama  $P$ - $V$ , indicando as regiões que normalmente se associam ao estado líquido, gasoso e à zona de coexistência das duas fases.
- (b) Pretende obter-se a equação de Clausius-Clapeyron através da análise um *motor de Carnot* que utiliza uma mole de água. O ciclo começa num ponto  $(P, T)$  sobre a curva de transição de fase líquido-vapor, com a água integralmente no estado líquido, e corresponde à seguinte sequência de transformações reversíveis.
- 1  $\rightarrow$  2: A fonte quente fornece calor  $Q_Q$  igual ao calor latente *molar* de vaporização,  $\lambda$ , convertendo integralmente a água em vapor de água. Este processo é acompanhado de um aumento de volume  $\Delta V$ .
- 2  $\rightarrow$  3: A pressão é reduzida num processo adiabático para  $P - dP$  ao mesmo tempo que temperatura decresce para  $T - dT$ .
- 3  $\rightarrow$  4: A fonte fria recebe calor  $Q_F$  enquanto o vapor de água vai condensando.
- 4  $\rightarrow$  1: Finalmente, uma compressão adiabática leva o sistema de volta ao estado inicial.
- i. [0.5 val] Represente no gráfico  $P$ - $V$  da alínea 3a (pode optar por replicar o gráfico) o ciclo descrito, assumindo que nos processos adiabáticos a variação de volume é negligenciável. Marque no gráfico  $P$ ,  $P - dP$  e  $\Delta V$ .
- ii. [0.5 val] Mostre que o trabalho realizado pelo ciclo é  $W \simeq (\Delta V)dP$ .
- iii. [1.0 val] Obtenha a equação de Clausius-Clapeyron.
- iv. [0.5 val] Se considerarmos que  $Q_Q = \lambda(T)$  e  $Q_F = \lambda(T - dT)$ , onde  $\lambda(T)$  e  $\lambda(T - dT)$  são os calores latentes calculados às temperaturas  $T$  e  $T - dT$ , respectivamente, conseguimos calcular o calor latente a duas temperaturas e é possível obter a dependência do calor latente com a temperatura. Discuta a validade deste procedimento.
- (c) [1.0 val] Assumindo que  $\lambda$  é independente da temperatura e que a variação de volume  $\Delta V$  é dominada pelo volume do vapor, que pode ser tratado como um gás ideal, mostre que para uma dada pressão,  $P$ , a correspondente temperatura de vaporização,  $T_{vap}$ , obedece à equação

$$P = C \exp\left(-\frac{\lambda}{RT_{vap}}\right),$$

onde  $C$  é uma constante.

- (d) [0.5 val] Determine a constante  $C$ , considerando que o calor latente de vaporização da água é  $\lambda_v = 2257 \text{ kJ/kg} = 40,65 \text{ kJ/mol}$ .
- (e) [0.5 val] Qual a temperatura de ebulição da água a 2 atmosferas?

4. [5.0 val] Considere um sólido cristalino formado por  $N$  átomos cujo núcleo tem spin 1. Cada um dos núcleos pode então estar num de 3 estados quânticos, identificados com o número quântico  $m$ , onde  $m = \{-1, 0, +1\}$  (projecção do spin nuclear ao longo de um eixo do sólido cristalino). A energia do núcleo é  $\epsilon$  para  $m = \{-1, +1\}$  e é zero para  $m = 0$ . Admita que os núcleos não interagem entre si.
- [1.0 val] Calcule as probabilidades  $P_m$  de encontrar um núcleo em cada um dos estados possíveis, em função da temperatura absoluta do sólido,  $T$ . Obtenha os limites de muito baixas e muito altas temperaturas.
  - [1.0 val] Obtenha a contribuição nuclear para a energia interna do sistema de  $N$  átomos, em função de  $T$ .
  - [0.5 val] Sem fazer quaisquer cálculos explícitos, esboce qualitativamente a contribuição nuclear para a energia interna em função de  $T$ , indicando no gráfico os valores de  $U$  nos limites de baixas e altas temperaturas, bem como o valor aproximado da temperatura em que  $U$  muda de um limite para o outro.
  - [1.0 val] Esboce qualitativamente a contribuição nuclear para a capacidade calorífica a volume constante do sólido em função de  $T$ , indicando os valores de  $C_V$  nos limites de baixas e altas temperaturas.
  - Pretende agora estudar-se este sistema utilizando o conjunto microcanónico.
    - [1.0 val] Assumindo o limite de muito baixas temperaturas, indique o número total de microestados acessíveis ao sistema e calcule a contribuição nuclear para a entropia do sistema. Repita a análise para o limite de muito altas temperaturas.
    - [0.5 val] É possível mostrar que no conjunto canónico a entropia se pode obter a partir

$$S = -Nk_B \sum_{m=-1}^{+1} P_m \ln(P_m) ,$$

pelo que a contribuição nuclear para a entropia do sistema é dada por

$$S = 2Nk_B x \frac{e^{-x}}{1 + 2e^{-x}} + Nk_B \ln(1 + 2e^{-x}) , \quad (1)$$

onde  $x = \epsilon/k_B T$ .

Compare com os resultados da alínea anterior com as previsões da equação (1).

- Constantes e factores de conversão

$$\begin{aligned}k_B &= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad ; \quad R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \sigma &= 5,67 \times 10^{-8} \text{ J m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4} \quad ; \quad N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ 1 \text{ atm} &= 101325 \text{ Pa} \quad ; \quad g = 9,8 \text{ m/s}^2 \\ 1 \text{ eV} &= 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad ; \quad 0 \text{ }^\circ\text{C} \simeq 273 \text{ K}\end{aligned}$$