

ATENÇÃO: É permitido o uso de calculadoras, mas não de formulários.
 Indique os cálculos intermédios ao resolver cada questão.
 Resolver cada grupo numa folha separada (mas não separar/desagrar).

FÓRMULAS E CONSTANTES

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{\text{água}} = 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad C_{\text{cobre}} = 0.418 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$L_{\text{fusão,gelo}} = 333 \text{ J g}^{-1} \quad \rho_{\text{gelo}} = 0.917 \text{ Kg L}^{-1}$$

[Cotação: a) 1; b) 1; c) 1; d) 1; e) 1.]

1- Um calorímetro de cobre com 750 g contém 200 g de água em equilíbrio térmico à temperatura de 20 °C. É colocado dentro do calorímetro um cubo de gelo com 30 g à temperatura de 0 °C. Todo o conjunto (calorímetro, água e gelo) está termicamente isolado. Os calores específicos da água e do cobre, o calor latente de fusão do gelo e a sua densidade são dados acima.

a) Calcule a temperatura da água após todo o gelo ter fundido e se ter atingido um novo equilíbrio térmico. [Nota: se não resolveu esta alínea, pode considerar para as alíneas abaixo, e se for necessário, que esta temperatura é de 11 °C.]

R: Primeiro princípio (conservação de energia): $\Delta E_{\text{cobre}} + \Delta E_{\text{água}} + \Delta E_{\text{gelo}} = 0$ ou

$$(m_{\text{cobre}} c_{\text{cobre}} + m_{\text{água}} c_{\text{água}})(T_{\text{eq}} - T_i) + m_{\text{gelo}} [L_{\text{fusão,gelo}} - P_{\text{atm}}(\rho_{\text{água}}^{-1} - \rho_{\text{gelo}}^{-1}) + c_{\text{água}}(T_{\text{eq}} - T_{\text{gelo}})] = 0, \quad \text{donde}$$

$$T_{\text{eq}} = \frac{(m_{\text{cobre}} c_{\text{cobre}} + m_{\text{água}} c_{\text{água}})T_i - m_{\text{gelo}} [L_{\text{fusão,gelo}} - P_{\text{atm}}(\rho_{\text{água}}^{-1} - \rho_{\text{gelo}}^{-1}) - c_{\text{água}} T_{\text{gelo}}]}{m_{\text{cobre}} c_{\text{cobre}} + (m_{\text{água}} + m_{\text{gelo}})c_{\text{água}}} = 10.2 \text{ °C.}$$

b) Calcule o trabalho de compressão fornecido ao gelo quando este funde, e mostre que pode ser desprezado no balanço energético acima usado. Note que o processo ocorre à pressão constante de 1 atm (cerca de 10^5 Pa).

R: $m_{\text{gelo}} P_{\text{atm}} (\rho_{\text{água}}^{-1} - \rho_{\text{gelo}}^{-1}) = 30 \times 10^{-3} \times (0.917^{-1} - 1) \times 10^{-6} = 0.27 \text{ J} \ll m_{\text{gelo}} L_{\text{fusão,gelo}} = 9990 \text{ J.}$

c) Calcule a variação total de entropia resultante do processo descrito em a). [Nota: se não resolveu esta alínea, pode considerar para as alíneas abaixo, e se for necessário, que esta variação de entropia é de 1.0 J K^{-1} .]

R: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{cobre}} + \Delta S_{\text{água}} + \Delta S_{\text{gelo}} = (m_{\text{cobre}} c_{\text{cobre}} + m_{\text{água}} c_{\text{água}}) \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_i} + \frac{m_{\text{gelo}} L_{\text{fusão,gelo}}}{T_{\text{gelo}}} + m_{\text{gelo}} c_{\text{água}} \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_{\text{gelo}}} = 2.1 \text{ JK}^{-1}$

d) Escreva a expressão que lhe permite estimar a probabilidade de, uma vez atingida a situação de equilíbrio calculada em a), todo o conjunto voltar à situação inicial. Dê um valor numérico a

essa probabilidade.

$$R: P \approx \Omega_i / \Omega_f = \exp(-\Delta S_{\text{total}} / k) = \exp(-1.5 \times 10^{23}) \approx 0.$$

- e) Calcule o trabalho que deve ser fornecido ao conjunto para, após o equilíbrio ter sido atingido em a), a temperatura da água no calorímetro voltar aos 20 °C iniciais.

$$R: W = [m_{\text{cobre}} c_{\text{cobre}} + (m_{\text{água}} + m_{\text{gelo}}) c_{\text{água}}] (T_i - T_{\text{cq}}) = 12.5 \text{ kJ}.$$

[Cotação: a) 1; b) 1; c) 1; d) 1; e) 1.]

- 2- Considere um ciclo de Otto (que descreve de forma aproximada um motor a gasolina), o qual é composto pelos seguintes processos sequenciais:

A-B) expansão adiabática entre os volumes V_{min} e V_{max} ;

B-C) arrefecimento isocórico a V_{max} ;

C-D) compressão adiabática entre os volumes V_{max} e V_{min} ;

D-A) aquecimento isocórico a V_{min} .

O ciclo é realizado por um gás perfeito com coeficiente de adiabaticidade $\gamma = 1.4$, entre duas fontes térmicas às temperaturas $T_A = 1023 \text{ K}$ e $T_C = 293 \text{ K}$, sabendo-se ainda que se tem $T_B = 445 \text{ K}$ e $T_D = 673 \text{ K}$. O trabalho nos processos adiabáticos é realizado de forma quasi-estática.

- a) Calcule os calores específicos molares a volume constante e a pressão constante do gás, c_v e c_p respectivamente. [Nota: se não resolveu esta alínea, pode tomar nas alíneas seguintes $c_v = 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.]

$$R: \gamma = c_p / c_v \text{ e } c_p = c_v + R, \text{ donde } c_v = 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ e } c_p = 29.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

- b) Esboce o ciclo num diagrama P - V , identificando os ramos em que entra/sai calor.

R: D-A e B-C são dois segmentos de recta verticais, cujas extremidades A e B e C e D estão ligadas entre si, respectivamente, pelos troços de hipérbole A-B e C-D. O fluido recebe calor no troço D-A e cede calor no troço B-C.

- c) Mostre que o rendimento deste ciclo se pode escrever na forma

$$\eta = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}.$$

$$R: \eta = 1 - Q_{\text{FF}} / Q_{\text{FQ}} = 1 - nc_v (T_B - T_C) / nc_v (T_A - T_D) = 1 - (T_B - T_C) / (T_A - T_D).$$

- d) Calcule a razão de compressão $V_{\text{max}} / V_{\text{min}}$.

$$R: T_A V_{\text{min}}^{\gamma-1} = T_B V_{\text{max}}^{\gamma-1}, \text{ donde } V_{\text{max}} / V_{\text{min}} = 8.0.$$

- e) Indique, justificando quantitativamente, se o ciclo é reversível ou não.

$$R: \eta = 56\% < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_C / T_A = 71\%, \text{ logo o ciclo não é reversível; alternativamente, } \Delta S_{\text{ciclo}} = nc_v (T_B - T_C) / T_C - nc_v (T_A - T_D) / T_A = nc_v (T_B / T_C + T_A / T_D - 2) > 0.$$