2º Exame
Termodinâmica e Estrutura da Matéria
MEFT, MEBM & LMAC
25 de Janeiro de 2014, 8h00
Duração: 3h00
Prof. Responsável: João P. S. Bizarro

ATENÇÃO: **É permitido o uso de calculadoras, mas não de formulários.**
Indique os cálculos intermédios ao resolver cada questão.
Resolva cada grupo numa folha separada (mas não as separe/desagrafe).

CONSTANTES:

$k_{\text{B}} = 1.38 \times 10^{-23}\ \text{J}^{\text{o}}\text{K}^{-1}$	$R = 8.314\ \text{Jmol}^{-1}\,{}^{\text{o}}\text{K}^{-1}$	$N_{\text{A}} = 6.023 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
$g = 9.8\ \text{ms}^{-1}$	$B = 2.898 \times 10^{-3}\ \text{m}^{\text{o}}\text{K}$	$\sigma = 5.670 \times 10^{-8}\ \text{Wm}^{-2}\,{}^{\text{o}}\text{K}^{-4}$

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

1- A expansão livre de um gás é um processo em que a sua energia interna E permanece constante. Pretende-se saber como é que a temperatura T de um gás varia neste processo, ou seja, pretende-se calcular $(\partial T/\partial V)_E$.

a) Comece por derivar a relação de Maxwell $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$.
R: Existe um potencial termodinâmico, neste caso a energia livre de Helmoltz $F \equiv E - TS$ que, combinado com o primeiro princípio $dE = TdS - PdV$, dá $dF = -SdT - PdV$, tendo-se pois $S = -(\partial F/\partial T)_V$ e $P = -(\partial F/\partial V)_T$. A igualdade das derivadas cruzadas em ordem a V e T implica de imediato o resultado pretendido.

b) Partindo do primeiro princípio, escrevendo-o em termos das variáveis independentes T e V, e usando a relação acima, mostre que: $(\partial T/\partial V)_E = (1/C_V)[P - T(\partial P/\partial T)_V]$, onde C_V é a capacidade calorífica do gás a volume constante.
R: Combinando $dE = TdS - PdV = T[(\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV] - PdV$ com $C_V = T[(\partial S/\partial T)_V$ e a relação de Maxwell em a), e resolvendo para dT/dV fazendo $dE = 0$, obtém-se o resultado pedido.

c) Obtenha ainda a expressão que dá $(\partial S/\partial V)_E$.
R: Resolvendo $dE = TdS - PdV$ para dS/dV fazendo $dE = 0$, obtém-se $(\partial S/\partial V)_E = P/T$.

d) Para um gás de van der Waals, que obedece à equação $(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$, em que n é o número de moles e a e b são constantes, mostre que se tem para a variação da temperatura numa expansão livre $\Delta T \equiv T_2 - T_1 = (an^2/C_V)(1/V_2 - 1/V_1)$, assumindo que C_V é constante e não depende de T.
R: Tem-se sucessivamente $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$, $(\partial P/\partial T)_V = nR/(V - nb)$ e então, de b), $(\partial T/\partial V)_E = -an^2/C_V V^2$, o que, integrando assumindo C_V constante, dá o resultado pedido.

e) Uma mole de vapor de água inicialmente a $150\ ^{\circ}\mathrm{C}$ e ocupando um volume de $1\ \mathrm{L}$, sofre uma expansão livre para o dobro do volume. Qual a temperatura final após a expansão? Para o vapor de água tem-se $a = 5.53\times10^{-1}\ \mathrm{m^6\,Pa\,mol^{-2}}$, $b = 30.45\times10^{-6}\ \mathrm{m^3mol^{-1}}$ e o seu calor específico molar a volume constante c_V pode ser dado aproximadamente pelo cálculo clássico para uma molécula triatómica não-linear com as vibrações 'congeladas'. [Se não conseguir estimar assim o c_V do vapor de água, pode tomar $c_V = 28\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,{}^{o}K^{-1}}$.]

R: Para uma molécula triatómica não-linear com as vibrações 'congeladas' há apenas que contabilizar três graus de liberdade de translação e três de rotação, donde $c_V = (3+3)R/2 = 3R$ e $C_V = 3nR$. Então, de d), $\Delta T = -(5.53\times10^{-1}/25)(10^3/2) = -11\ ^{\circ}\mathrm{C}$ e $T_2 = 150 - 11 = 139\ ^{\circ}\mathrm{C}$.

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

2- O edifício mais alto do Mundo (o Burj Khalifa no Dubai) tem uma altura $h = 828\ \mathrm{m}$. As moléculas de ar no seu exterior constituem um sistema em equilíbrio térmico à temperature exterior e distribuem-se em energia de acordo com uma distribuição de Boltzmann (modelo de atmosfera isotérmica). A massa molecular efectiva das moléculas de ar é de $m = 28.97\ \mathrm{u.m.a.}$, a pressão na base do edifício é a pressão atmosférica $P_0 = 1.013\times10^5\ \mathrm{Pa}$ e a temperatura média em Agosto é $T = 35.5\ ^{\circ}\mathrm{C}$.

a) Mostre que o perfil de densidade (partículas por unidade de volume) em altitude z é dado por $n(z) = n_0 \exp(-mgz/k_\mathrm{B}T)$. Calcule n_0, admitindo que o ar exterior se comporta como um gás perfeito.

R: De acordo com a distribuição de Boltzmann, tem-se $dN(z) \propto \exp[-\varepsilon(z)/k_\mathrm{B}T]d^3r = \exp(-mgz/k_\mathrm{B}T)d^3r$ para o número médio de moléculas $dN(z)$ que se encontram no elemento de volume d^3r. A densidade vem então $n(z) \equiv dN(z)/d^3r = n_0\exp(-mgz/k_\mathrm{B}T)$, com n_0 a densidade na base do edifício (onde $z = 0$) obtida a partir de $n_0 = P_0/k_\mathrm{B}T = 1.013\times10^5/(1.38\times10^{-23}\times308.65) = 2.38\times10^{25}$ partículas/m^3.

b) Calcule a razão $n(h)/n_0$ entre as densidades no topo e na base do edifício.

R: Com $m = 28.97\times10^{-3}/6.023\times10^{23} = 4.81\times10^{-26}\ \mathrm{kg}$, tem-se $n(h)/n_0 = \exp(-mgh/k_\mathrm{B}T) = 0.91$.

c) Qual a razão entre as velocidades quadráticas médias das 'moléculas' do ar entre o topo e a base do edifício? Justifique.

R: Tem-se $v_\mathrm{qm}(h)/v_\mathrm{qm}(0) = 1$, porque $v_\mathrm{qm} = \sqrt{3k_\mathrm{B}T/m}$ só depende de T, cujo valor é o mesmo na base e no topo do edifício (atmosfera isotérmica).

d) Num cenário de filme catástrofe em que ocorre um arrefecimento muito intenso e muito rápido, uma das consequências nefastas para o herói (entre outras, como a sua possível conservação criogénica) é a rarefacção do ar e a consequente dificuldade em respirar. Calcule, para ter uma ordem de grandeza, qual deveria ser a temperatura no exterior do edifício para que a razão entra as pressões no topo e na base fosse igual á razão entre as pressões no cume do Everest e ao nível do mar, ou seja, $P(h)/P_0 \approx 1/3$.

R: Com $n(h)/n_0 = P(h)/P_0$, vem $T = mgh/k_\mathrm{B}\ln 3 = 25.7\ ^{o}\mathrm{K} = -247\ ^{\circ}\mathrm{C}$.

e) Num outro cenário de filme catástrofe, em que ocorre um aquecimento muito intenso, o problema para o herói é sofrer um grande 'escaldão'. Neste limite de muito altas temperaturas, mostre que a diminuição percentual na densidade é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, $[n_0 - n(h)]/n_0 \propto T^{-1}$. Qual deveria ser a temperatura no exterior do edifício para que $[n_0 - n(h)]/n_0 \approx 1\%$?

R: Com $mgh/k_B T << 1$, tem-se $n(h) \approx n_0(1 - mgh/k_B T + ...)$, donde $[n_0 - n(h)]/n_0 \approx mgh/k_B T \propto T^{-1}$. Além disso, $T = mgh/k_B \ln 1.01 = 2842\ ^\circ\mathrm{K} = 2569\ ^\circ\mathrm{C}$ ou $T \approx mgh/k_B 0.01 = 2828\ ^\circ\mathrm{K} = 2555\ ^\circ\mathrm{C}$.

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

3- Considere uma máquina frigorífica que funciona de acordo com um ciclo de Carnot composto pelos seguintes processos sequenciais:

A-B) expansão adiabática entre os volumes V_A e V_B;
B-C) expansão isotérmica, à temperatura constante T_F, entre os volumes V_B e V_C;
C-D) compressão adiabática entre os volumes V_C e V_D;
D-A) compressão isotérmica, à temperatura constante T_Q, entre os volumes V_D e V_A.

O ciclo é realizado por um fluido que pode ser considerado como um gás perfeito de calor específico molar a volume constante $c_V = 63.6\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,^\circ K^{-1}}$, tendo-se $T_Q = 20\ ^\circ\mathrm{C}$, $T_F = -15\ ^\circ\mathrm{C}$ e $V_C / V_B = 100$.

a) Calcule a eficiência desta máquina frigorífica.
R: Tratando-se de um ciclo de Carnot, tem-se $\varepsilon = T_F/(T_Q - T_F) = 258.15/35 = 7.4$.

b) Calcule o calor fornecido a uma mole de fluido durante a expansão isotérmica B-C.
R: Na isotérmica B-C, tem-se $Q_F = W_{B-C} = RT_F \ln(V_C / V_B) = 9.9\ \mathrm{kJ/mol}$.

c) Calcule a variação de entropia, por mole de fluido, da fonte fria.
R: Só há troca de calor com a fonte fria no troço B-C, tendo-se $\Delta S_F = -Q_F / T_F = -38\ \mathrm{J/mol^\circ K}$.

d) Calcule a variação de entropia, por mole de fluido, da fonte quente.
R: Como o ciclo é reversível (Carnot), $\Delta S_Q + \Delta S_F = 0$, donde $\Delta S_Q = -\Delta S_F = 38\ \mathrm{J/mol^\circ K}$.

e) Após um ciclo, qual a variação no número de estados acessíveis ao conjunto das duas fontes? Justifique.
R: A variação é nula, pois o número de estados acessíveis ao sistema fontes mais fluido mantém-se constante num processo reversível e o fluido volta ao estado inicial. De facto, com $\Omega_{\mathrm{fontes}} = \Omega_F \times \Omega_Q$, tem-se $\Delta \ln \Omega_{\mathrm{fontes}} = \Delta \ln \Omega_F + \Delta \ln \Omega_Q = (\Delta S_F + \Delta S_Q)/k_B = 0$.

[Cotação: a) 1; b1) 1; c) 1; d) 1; e) 1.]

4- Considere uma cavidade de volume V_0, termicamente isolada, dentro da qual se encontra um gás de fotões em equilíbrio térmico à temperatura T_0 e que se expande de forma reversível. Relembre que a equação de estado para este gás é $P = u(T)/3 = 4\sigma T^4/3c$, em que $u(T)$ é a densidade de energia.

a) Partindo do primeiro princípio, mostre que se tem durante a expansão $V/V_0 = (T_0/T)^3$.
R: Tratando-se de um processo adiabático e reversível, $dS = 0$ e $dE = -PdV$. Pondo $E = u(T)V$, vem $(4\sigma T^3/c)(TdV + 4VdT) = -(4\sigma T^4/3c)dV$ ou $dV/V = -3dT/T$ que, integrando, dá o resultado pedido.

b) Qual a relação entre P e V durante a expansão?
R: Com $P \propto T^4$ tem-se $T^3 \propto P^{3/4}$ e, de a), $V/V_0 = (P_0/P)^{3/4}$ ou $PV^{4/3} = \text{cte.}$.

c) Qual a relação entre $\tilde{\lambda}$ e V durante a expansão, sendo $\tilde{\lambda}$ o comprimento de onda correspondente ao máximo na densidade espectral de energia do gás de fotões dentro da cavidade?
R: Da lei de Wien, $\tilde{\lambda}T = B$ e, de a), $TV^{1/3} = \text{cte.}$, donde $\tilde{\lambda}V^{-1/3} = \text{cte.}$ ou $\tilde{\lambda}/\tilde{\lambda}_0 = (V/V_0)^{1/3}$.

d) Se dentro da mesma cavidade de volume V_0 se encontrasse um gás perfeito clássico monoatómico à mesma temperatura inicial T_0, qual o que arrefeceria mais durante a expansão: o gás clássico ou o de fotões? Justifique quantitativamente.
R: De a) tem-se $TV^{1/3} = T_0V_0^{1/3}$ para o gás de fotões, enquanto que para um gás perfeito clássico monoatómico $T_{\text{gp}}V^{\gamma-1} = \text{cte.}$ ou, com $\gamma \equiv c_P/c_V = 5/3$, $T_{\text{gp}}V^{2/3} = T_0V_0^{2/3}$. Fazendo o quociente entre as duas expressões, $T_{\text{gp}}/T = (V_0/V)^{1/3} < 1$, o que significa que o gás clássico arrefece mais.

e) Se, em vez de se expandir isentropicamente, o gás de fotões se expandisse livremente (a energia interna constante), que relação teria entre T e V durante a expansão? [Sugestão: se considerar útil, pode usar resultados do problema 1.]
R: Com $E = u(T)V = 4\sigma VT^4/c$, tem-se $C_V \equiv (\partial E/\partial T)_V = 16\sigma VT^3/c$ e, com $P = 4\sigma T^4/3c$, a expressão demonstrada em 1-b) conduz a $(\partial T/\partial V)_E = -T/4V$, o que integrado dá $V/V_0 = (T_0/T)^4$ ou $TV^{1/4} = \text{cte.}$. Mais simplesmente, $E = \text{cte.}$ implica $VT^4 = \text{cte.}$ ...