TÉCNICO LISBOA

Data: 4 de Fevereiro de 2017
Duração: 1 hora e 30 minutos (teste)
3 horas (exame)
Professores responsáveis:
Vasco Guerra e Sofia Freitas

TERMODINÂMICA E ESTRUTURA DA MATÉRIA
Exame / Teste de recuperação

Exame: grupos 1 a 8
1^o teste: grupos 1 a 4
2^o teste: grupos 5 a 8

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

1. [3 val] 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) A identidade pode aplicar-se a quaisquer transformações entre estados de equilíbrio.
   (b) A identidade só se pode aplicar a transformações reversíveis.
   (c) $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$.
   (d) $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.
2. [3 val] 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 $V_1 > V_2$.
3. [8 val] 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 ($1 \rightarrow 2$), adição de calor isocórica (isométrica) ($2 \rightarrow 3$), uma expansão adiabática ($3 \rightarrow 4$), e rejeição de calor isobárica ($4 \rightarrow 1$). 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

$$C_v = a_v + k_1 T \ ,$$
$$C_p = a_p + k_1 T \ ,$$

   onde a_v, a_p e k_1 são constantes.

   (a) [1.5 val] Represente o ciclo nos diagramas $P - V$ e $T - S$.

(b) [1.5 val] 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) [1.5 val] Que valores devem tomar a_v, a_p e k_1 se o fluido se comportar como um gás ideal diatómico?

(d) [2.0 val] 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) [1.5 val] Compare o resultado da alínea anterior com o rendimento dum motor de Carnot operando entre as mesmas temperaturas extremas.

4. [6 val] 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 $U = CT$.

   (a) [2 val] Mostre que se a temperatura final dos dois corpos for T_f, o trabalho que pode ser fornecido ao sistema mecânico (o elevador) é $W = C(T_1 + T_2 - 2T_f)$.

   (b) [2 val] Determine a variação de entropia do sistema, para uma temperatura final T_f conhecida.

   (c) [2 val] Determine a temperatura T_f que corresponde ao trabalho máximo que o sistema pode fornecer.

   [Nota: se não resolveu a alínea anterior considere $\Delta S = C(T_f^2 - T_1T_2)/T_1T_2$]

5. [3 val] Num sistema aberto, que pode trocar energia e partículas com o exterior, muitas vezes é útil trabalhar com V, T e μ 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) [1.5 val] Calcule a diferencial $d\Omega$ e verifique que as variáveis naturais associadas ao potencial de Landau são efectivamente V, T e μ.

   (b) [1.5 val] Mostre que $\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$.

6. [8 val] 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) [1.5 val] Obtenha a expressão geral

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

   (b) [1.5 val] Mostre que em quaquer sistema termodinâmico o potencial químico corresponde à energia livre de Gibbs por parícula.

   (c) i. [1.5 val] 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. [1.0 val] Calcule explicitamente a energia livre de Gibbs e verifique que obtém o resultado esperado.

iii. [1.5 val] 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. [1.0 val] Qual o valor da capacidade calorífica a pressão constante?
[Sugestão: pode obter o resultado sem fazer quaisquer cálculos].

7. [4 val] 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 varia tão lentamente no tempo que se podem considerar constantes, e negligenciando um possível efeito de bloqueio da luz de uma estrela pela outra:

   (a) [3 val] 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) [1 val] 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, $T_A = 5636$ K, $T_B = 3357$ K, e a distância a ambas as estrelas é aproximadamente 1 AU.

8. [5 val] As densidades do gelo e da água a 0 ^oC são 0,91671 e 0,99984 g/cm^3, respectivamente, e o calor latente de fusão do gelo é 6 kJ/mol.

   (a) [1 val] Represente esquematicamente o diagrama de transição de fase no plano $P - T$.

   (b) [3 val] Determine o declive da linha de transição de fase sólido-líquido da água junto ao ponto triplo no diagrama $P - T$.

   (c) [1 val] Estime a que pressão se deve trabalhar para baixar o ponto de fusão do gelo em 1 ^oC.

- Constantes e factores de conversão

$$\begin{aligned}
k_B = 1,38 \times 10^{-23}\ \text{J/K} \quad &; \quad R = 8,314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \\
1\ \text{atm} = 101325\ \text{Pa} \quad &; \quad g = 9,8\ \text{m/s}^2 \\
\sigma = 5,67 \times 10^{-8}\ \text{J m}^2\ \text{s}^{-1}\ \text{K}^{-4} \quad &; \quad 1\ \text{AU} \simeq 1,5 \times 10^{11}\ \text{m} \\
R_{Terra} \simeq 6,37 \times 10^6\ \text{m} \quad &; \quad R_{Sol} \simeq 6,96 \times 10^8\ \text{m} \\
N_A = 6,023 \times 10^{22} \quad &; \quad 1\ \text{u} = 1,661 \times 10^{-27}\ \text{kg} \\
m(H) = 1\ \text{u} \quad &; \quad m(O_2) = 16\ \text{u}
\end{aligned}$$