Data: 29 de Janeiro de 2021
Duração: 1 h 30' (teste) ; 3 h (exame)
Professor responsável: Vasco Guerra

TERMODINÂMICA FÍSICA
1^o Exame / 2^o Teste

1^o exame (cotado para 40): grupos 1 a 8
1^o teste (cotado para 20): grupos 1 a 4
2^o teste (cotado para 20): grupos 5 a 8

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

1. [4 val.] Indique, justificando, se são verdadeiras ou falsas as seguintes afirmações:
   (a) [1 val.] A única forma de transferir calor de um objecto a temperatura mais elevada para um a temperatura mais baixa é através dum processo irreversível.
   (b) [1 val.] Numa expansão adiabática a temperatura decresce sempre.
   (c) [1 val.] A entropia de um sistema pode decrescer.
   (d) [1 val.] É possível que o calor específico a pressão constante a uma temperatura finita seja infinito.
2. [6 val.] Um objecto de ferro de massa 100 g é arrefecido de 1100 ^{o}C para 0 ^{o}C, por imersão num recipiente contendo uma mistura de água e gelo a 0 ^{o}C. O ferro tem duas formas, α (abaixo de 912 ^{o}C) e γ (acima de 912 ^{o}C)), com capacidades caloríficas $C_\alpha = 38$ J/K.mol e $C_\gamma = 34$ J/K.mol. A massa molar do ferro é 56 g e da água 18 g,
   (a) [3 val.] Determine a quantidade mínima de gelo que o contentor deve ter para garantir que o ferro arrefece até 0 ^{o}C.
   (b) [3 val.] Calcule a variação de entropia no processo.
3. [6 val.] Um cilindro vertical contém 500 moles de um gás ideal monoatómico e está tapado por um pistão de massa 50 kg e área $A = 100$ cm^2. O sistema está termicamente isolado. Inicialmente o pistão está preso de modo ao gás ocupar um volume $V_i = 1$ m^3, sendo a sua temperatura $T_i = 300$ K. O pistão é libertado e ao fim de algum tempo atinge uma posição de equilíbrio, correspondendo a um volume V_f. Negligencie quaisquer possíveis forças de atrito que poderiam impedir o pistão de se deslocar livremente ao longo do cilindro. Determine:
   (a) [1 val.] a pressão inicial do gás;
   (b) [1 val.] a pressão final do gás;
   (c) [2 val.] o volume final V_f e a temperatura final T_f;

(d) [1 val.] a variação de entropia do sistema.

(e) [1 val.] Descreva qualitativamente o movimento do pistão desde que é libertado até atingir a sua posição de equilíbrio e indique, justificando, se essa posição de equilíbrio se atinge na hipótese descrita de não haver quaisquer forças de atrito.

4. [4 val.] Considere N máquinas frigoríficas de Carnot, ideais, colocadas em série. Em cada ciclo, o enésimo refirgerador absorve calor Q_n a uma temperatura T_n e cede calor Q_{n+1} a uma temperatura T_{n+1}. O calor Q_{n+1} é absorvido pelo refrigerador $(n+1)$ e assim sucessivamente. Cada refrigerador recebe trabalho $W = 3$ J por ciclo. Sabendo que $Q_1 = 1$ J e $T_1 = 1$ K, determine (nas unidades apropriadas, J ou K):

   (a) [2 val.] Q_n, para qualquer $n \geq 1$;

   (b) [2 val.] T_n, para qualquer $n \geq 1$.

5. [5 val.] Próximo do ponto triplo, a pressão de vapor da amónia (NH_3) líquida (coexistência de líquido e vapor) é dada aproximadamente por

$$\ln(P) = 24,38 - \frac{3063}{T} \ ,$$

onde P vem em Pa e T em K. De modo análogo, a curva de sublimação (coexistência entre sólido e vapor) é dada por

$$\ln(P) = 27,92 - \frac{3755}{T} \ .$$

   (a) [1.5 val.] Calcule a pressão e a temperatura no ponto triplo.

   (b) [1.5 val.] Esboce o diagrama de transição de fase no plano $P-T$ e indique em que estado se encontra a amónia em condições normais de temperatura e pressão ($p = 1$ atm e $T = 20$ ^oC).

   (c) [2.0 val.] Determine o calor latente de vaporização da amónia, assumindo que o volume específico na fase líquida se pode desprezar face ao da fase gasosa e que o vapor se comporta como um gás ideal. Considere $u(NH_3) = 17$ g/mol.

6. [5 val.]

Considere um sistema isolado formado por 3 partículas distinguíveis que se podem distribuir numa caixa com 6 células iguais, de volume V, alinhadas a uma dimensão. A caixa é dividida em 2 por uma barreira móvel, que pode estar entre quaisquer duas células. Uma das partículas está sempre à esquerda da barreira e nunca pode passar para o lado direito; de igual modo, há duas partículas à direita da barreira que nunca podem passar para o lado esquerdo. Um macroestado do sistema corresponde a uma determinada posição da barreira e pode por isso ser definido pelo volume do lado esquerdo da barreira, que pode tomar os valores $V_E = V, 2V, \ldots, 5V$.

   (a) [2.0 val.] Faça uma tabela em que, para cada macroestado, indica o volume do lado esquerdo, o número de microestados do sub-sistema do lado esquerdo, o número de microestados do subsistema do lado direito, o número de microestados total, e a entropia (considere $k_B = 1$).

   (b) [1.0 val.] Represente graficamente a entropia em função de V_E.

   (c) [1.0 val.] Se a barreira se puder mover livremente, em que macroestado espera encontrar o sistema? Qual a probabilidade de encontrar o sistema nesse macroestado?

   (d) [1.0 val.] Indique a que corresponde essa condição fisicamente e discuta o resultado.

7. [4 val.] Pretende-se desenhar um "veleiro solar" para explorar o sistema solar. Para isso a pressão da radiação solar exercida sobre a vela tem que ser superior à força de atracção gravítica do Sol. A massa do Sol é $M_\odot = 2 \times 10^{30}$ kg, o raio do Sol é $R_\odot = 7 \times 10^8$ m, e a temperatura da fotosfera (camada exterior, a partir da qual a luz é radiada) é de aproximadamente 6000 K. A massa do veleiro é $m = 350$ kg.

   (a) [1 val.] Determine a potência total radiada pelo Sol, considerando que se comporta como um corpo negro.

   (b) [1 val.] Obtenha a expressão para a potência por unidade de área recebida pelo veleiro solar, $I(r)$, quando este se encontra a uma distância genérica r do Sol.

   (c) [1 val.] Assumindo que a vela solar é perfeitamente reflectora e que está alinhada a 90^o com a direcção da radiação incidente, mostre que a pressão exercida na vela é dada por $P = 2I/c$, onde c é a velocidade da luz.

   [Sugestão: considere que todos os fotões vindos do Sol têm a mesma energia, E_1, determine quantos fotões atingem a vela por unidade de tempo, e recorde que o momento linear transferido para a vela por cada fotão é $2p_1$, onde $p_1 = E_1/c$ é o momento linear do fotão.]

   (d) [1 val.] Determine o comprimento mínimo que tem que ter o lado de uma vela solar quadrada para conseguir que o veleiro escape à atracção gravítica do Sol.

   [Nota: A sonda espacial IKAROS, enviada numa missão a Vénus pela Agência Espacial Japonesa (JAXA) em 2010, foi a primeira sonda espacial funcionando com base neste princípio.]

8. [6 val.] O objectivo deste exercício é aprofundar o significado do potencial químico.

   (a) [0.5 val.] Considerando $U = U(S, V, N)$, indique qual a forma da diferencial dU, para um sistema que pode trocar partículas com o exterior através da fronteira.

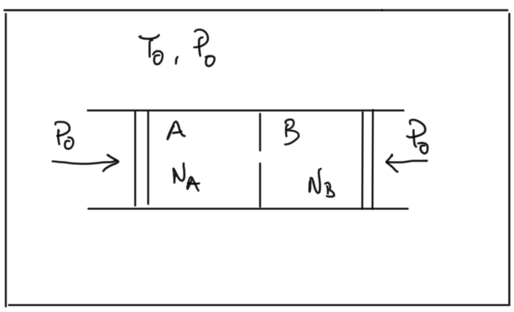
   (b) [1.0 val.] Parta da expressão da alínea anterior para obter a diferencial da energia livre de Gibbs, $G = G(T, P, N)$, dada por $dG = VdP - SdT + \mu dN$.

   (c) [1.0 val.] Obtenha as três relações de Maxwell que resultam da expressão de dG.

   (d) [2.0 val.] Considere uma caixa limitada por dois pistões móveis, com uma parede fixa no meio, contendo N partículas de um gás que se mantém a pressão constante P_0 por acção de forças constantes em cada um dos pistões (ver figura). A caixa está num banho térmico que mantém o gás a uma temperatura constante, T_0. A parede é permeável, deixando passar partículas entre as duas divisões da caixa. A partir da minimização da energia livre de Gibbs:

      i. [1.0 val.] obtenha a condição de equilíbrio do sistema;

      ii. [1.0 val.] mostre em que sentido se dá o fluxo difusivo de partículas quando o sistema não está em equilíbrio.



(e) [1.5 val.] Considere agora que o sistema da alínea anterior não está em equilíbrio, em particular que num dado instante se tem $\Delta\mu = \mu_B^0 - \mu_A^0 > 0$, onde μ_A^0 e μ_B^0 representam os potenciais químicos dos subsistemas A e B nesse instante. Insere-se então uma diferença de potencial $\Delta\Phi$ entre os dois subsistemas (por exemplo, para partículas carregadas poderíamos aplicar uma diferença de potencial eléctrico entre a parede central e um dos pistões), de tal modo que a energia de cada partícla do subsistema A aumenta $\Delta\Phi = \Delta\mu$. Assim, a energia interna do subsistema A passa a ser $U_A^1 = U_A^0 + N_A\Delta\Phi$, onde os índices 1 e 0 se referem às situações imediatamente antes e imediatamente após se aplicar a diferença de potencial. Mostre que $\mu_A^1 = \mu_B^1$.
[Sugestão: comece por relacionar G_A^1 com G_A^0 e recorde que o potencial químico é a energia livre de Gibbs por partícula, $G = \mu N$]

- Constantes e factores de conversão

$$
\begin{aligned}
k_B = 1,3806 \times 10^{-23}\ \text{J/K} = 8,617 \times 10^{-5}\ \text{eV/K} \quad &; \quad R = 8,314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \\
h = 6,626 \times 10^{-34}\ \text{J s} = 4,136 \times 10^{-15}\ \text{eV s} \quad &; \quad c = 2,998 \times 10^{8}\ \text{m/s} \\
N_A = 6,022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \quad &; \quad \sigma = 5,67 \times 10^{-8}\ \text{J m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{K}^{-4} \\
\lambda_f^{H_2O} = 80\ \text{cal/g} = 334,7\ \text{kJ/Kg} \quad &; \quad c_{agua} = 1\ \text{cal g}^{-1}\text{K}^{-1} \\
1\ \text{atm} = 101325\ \text{Pa} \quad &; \quad g = 9,8\ \text{m/s}^2 \\
1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa} \quad &; \quad 1\ \text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}\ \text{J} \\
0\ ^o\text{C} = 273,15\ \text{K} \quad &; \quad G = 6,67 \times 10^{-11}\ \text{Nm}^2\text{kg}^{-2}
\end{aligned}
$$