1.

A $T = 10000\,K$ os graus de liberdade de vibração estão descongelados. Cada grau de liberdade ("termo quadrático no hamiltoneano") contribui com $\frac{1}{2}k_B$ para C_V, donde

$$C_V = \frac{1}{2}k_B(\underbrace{3}_{\text{translação}} + \underbrace{2}_{\text{rotação}} + \underbrace{2}_{\text{vibração}}) = \frac{7}{2}k_B$$

, onde usámos a aproximação de considerar um comportamento de gás ideal, uma vez que o gás é rarefeito.

Nestas condições

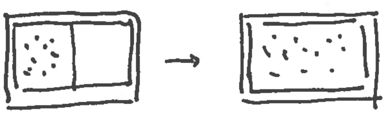
$$C_p = C_V + R = \frac{9}{2}k_B \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{9}{7}.$$

A resposta correcta é a d)

2.

A afirmação é falsa. Num processo adiabático $dQ = 0$. Num processo reversível, $dQ = T\,dS$. Assim, num processo adiabático reversível $dS = 0$, i.e., a entropia não varia. Mas num processo irreversível a identidade $dQ = T\,dS$ não é válida, pelo que podemos ter $dQ = 0$ e $dS \neq 0$.

Um exemplo simples dum processo adiabático em que $\Delta S > 0$ é a expansão livre



$Q = 0$ (sistema isolado)

$\Delta S > 0$

3.

a) $T_1 = 100K$ $\quad Q_1 + Q_2 = 0$

$T_2 = 200K$

$$dQ = C\,dT = b\,T^3\,dT$$

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_f} b\,T^3\,dT = \frac{b}{4}\left(T_f^4 - T_1^4\right)$$

$$Q_2 = \frac{b}{4}\left(T_f^4 - T_2^4\right) \qquad 2T_f^4 = T_1^4 + T_2^4$$

$$T_f = \left(\frac{T_1^4 + T_2^4}{2}\right)^{1/4} \simeq 170{,}7\ K$$

b) $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$dQ = T\,dS \rightarrow dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C\,dT}{T} = b\,T^2\,dT$$

$$\Delta S_1 = b\int_{T_1}^{T_f} T^2\,dT = \frac{b}{3}\left(T_f^3 - T_1^3\right) \simeq \frac{1}{3}\left(170{,}7^3 - 100^3\right) \simeq 1{,}326 \times 10^6\ J/K$$

$$\Delta S_2 = \frac{1}{3}\left(170{,}7^3 - 200^3\right) \simeq -1{,}007 \times 10^6\ J/K$$

$$\Delta S \simeq 3{,}19 \times 10^5\ J/K$$

4.

$n = 1$ mole

$M = 1\,kg$

$m = 1\,kg$

$$P_i = P_0 + \frac{(m+M)}{A}g$$

$A = 1\,cm^2$

$T_i = 500\,k$

(1,5) a) $$P_i = P_0 + \frac{(m+M)}{A}g = 101325 + \frac{2\times 9,8}{10^{-4}} \simeq 2,973\times 10^5\ Pa$$

$$V_i = \frac{nRT}{P_i} \simeq \frac{8,314\times 500}{2,973\times 10^5} \simeq 1,398\times 10^{-2}\ m^3$$

(2,0) b) $$P_f = P_0 + \frac{Mg}{A} = 101325 + \frac{9,8}{10^{-4}} \simeq 1,993\times 10^5\ Pa$$

$$W = P_f(V_f - V_i) \quad ; \quad \Delta U = n C_v (T_f - T_i)$$

$$\Delta U = -W \quad ; \quad n C_v (T_f - T_i) = P_f (V_i - V_f) \quad ; \quad n C_v (T_f - T_i) = P_f \frac{nRT_i}{P_i} - nRT_f$$

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad ; \quad \frac{3}{2}RT_f - \frac{3}{2}RT_i = R\frac{P_f}{P_i}T_i - RT_f \quad ; \quad \frac{5}{2}T_f = \left(\frac{3}{2} + \frac{P_f}{P_i}\right)T_i$$

$$T_f = \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5}\frac{P_f}{P_i}\right)T_i \simeq \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5}\times\frac{1,993}{2,973}\right)\times 500 \simeq 434,07\ K$$

$$V_f = \frac{nRT_f}{P_f} = \frac{8,314\times 434,07}{1,993\times 10^5} \simeq 1,811\times 10^{-2}\ m^3$$

(1,5) c) Procedendo como na alínea b), com $W = P_i(V_f' - V_f)$,

$$\left(\begin{array}{l} P_f \to P_f' \equiv P_i \\ V_f \to V_f',\ T_f \to T_f' \\ P_i \to P_f \end{array}\right.,$$

(usamos os resultados de b) com estas substituições)

$$T_f' = \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5}\frac{P_i}{P_f}\right)T_f = \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5}\,\frac{2,973}{1,993}\right)434,07 \simeq 519,45\ K$$

$$V_f' = \frac{nRT_f'}{P_i} = \frac{8,314\times 519,45}{2,973\times 10^5} \simeq 1,452\times 10^{-2}\ m^3$$

$T_f' > T_i$ e $V_f' > V_i$! Isto reflecte o aumento de entropia e o facto da energia interna não ser função apenas de uma variável.

(1,5) d) Irreversível. Tanto o processo de expansão como o processo de compressão são processos dinâmicos em que a pressão exercida pelo gás no pistão é muito diferente da pressão exterior. Os processos não são quase-estáticos e este desequilíbrio entre as duas pressões leva a uma redistribuição da energia interna do gás nas colisões com o pistão e ao correspondente aumento da entropia

(1,5) e)

$$\Delta S = n\, C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

ou

$$\Delta S = n\, C_v \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + n\, C_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad \begin{array}{l} 2 \equiv f' \\ 1 \equiv i \end{array}$$

$$= 0 + \frac{5}{2} \times 8{,}314 \times \ln\left(\frac{1{,}452}{1{,}398}\right) \simeq 0{,}788 \ J/K > 0$$, de acordo com d)

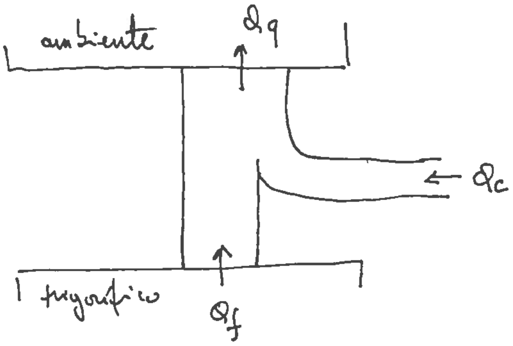
5.

c : chama

f : frigorífico

q : ambiente

(1.5) a)



Da 1ª lei, $Q_f + Q_c = Q_q$

(2.0) b) Para o fluido $\Delta S_g = 0$, pois S é uma função de estado e ao fim de um ciclo o fluido voltou ao mesmo estado

Para o frigorífico: $\Delta S_f = -\dfrac{Q_f}{T_f}$ $\quad (<0)$

Para a chama: $\Delta S_c = -\dfrac{Q_c}{T_c}$ $\quad (<0)$

Para o ambiente: $\Delta S_q = \dfrac{Q_q}{T_q}$ $\quad (>0)$

(2.0) c) $\varepsilon = \dfrac{Q_f}{Q_c}$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_g + \Delta S_f + \Delta S_c + \Delta S_q \geqslant 0$$

$$\frac{Q_q}{T_q} - \frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_f}{T_f} \geqslant 0$$

Nota: esta expressão é a desigualdade de Clausius aplicada ao fluido!

$$\frac{Q_f}{T_f} \leqslant \frac{Q_q}{T_c} - \frac{Q_c}{T_c} \quad ; \quad \xrightarrow{\times T_f/Q_c} \quad \frac{Q_f}{Q_c} \leqslant \frac{Q_q}{Q_c}\frac{T_f}{T_q} - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\frac{Q_f}{Q_c} \leqslant \frac{Q_f + Q_c}{Q_c}\frac{T_f}{T_q} - \frac{T_f}{T_c} \quad ; \quad \frac{Q_f}{Q_c}\left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right) \leqslant \frac{T_f}{T_q} - \frac{T_f}{T_c}$$

+0.5

$\rightarrow$ $Q_f + Q_c = Q_q$

$$\frac{Q_f}{Q_c}\,\frac{(T_q - T_f)}{T_q} \leqslant T_f\,\frac{(T_c - T_q)}{T_q T_c}$$

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_f}{Q_c} \leqslant \frac{T_f}{T_c}\,\frac{(T_c - T_q)}{(T_q - T_f)}$$

(temos $T_c > T_q > T_f$)