

Termoestatística - IFUSP - 2016
Primeira Série de Exercícios

(A) Revisão de termodinâmica

1- A baixas temperaturas, o calor específico a pressão constante de uma determinada substância comporta-se de acordo com a expressão

$$c_P = 10R \left(\frac{T}{T_F} \right),$$

em que a temperatura T é dada em kelvins, R é a constante universal dos gases (para simplificar as contas, use $R = 8,0 \text{ J/K} \times \text{mol}$), e $T_F = 1000 \text{ K}$ é uma constante conhecida como “temperatura de Fermi”. Esse material se funde a 500 K , com o calor de fusão $L = 5 \times 10^4 \text{ J/mol}$. Acima da temperatura de fusão, o calor específico molar é constante,

$$c_P = 3R.$$

(a) Esboce um gráfico do calor específico a pressão constante contra a temperatura. Indique os valores característicos nas duas faixas de temperatura.

(b) A pressão constante, qual a quantidade de calor necessária para que um mol desse material passe de uma temperatura inicial $T_i = 100 \text{ K}$, na fase sólida, a uma temperatura final $T_f = 1000 \text{ K}$, na fase líquida?

2- A energia interna de um sistema gasoso é dada pela expressão

$$U = \frac{5}{2}pV + C,$$

em que C é uma constante (dimensional). Num diagrama $p - V$ este sistema percorre uma trajetória quase-estática entre um ponto inicial A ($p_A = 0,2 \text{ MPa}$; $V_A = 0,01 \text{ m}^3$) e um ponto final B ($p_B = 0,2 \text{ MPa}$; $V_B = 0,03 \text{ m}^3$), dada pela parábola $p = 10^5 + 10^9 \times (V - 0,02)^2$. Qual o trabalho realizado pelo sistema? Qual o calor absorvido pelo sistema? Qual a variação da energia interna?

3- A baixas temperaturas, o calor específico molar a pressão constante de uma determinada substância metálica é dado pela expressão

$$c_p = AT + BT^3,$$

em que $A = 10^{-3} J / (mol \times K^2)$, $B = 10^{-5} J / (mol \times K^4)$ e T é a temperatura absoluta.

(a) Numa transformação a pressão constante, qual a quantidade de calor necessária para que 3 moles dessa substância passem do zero absoluto a uma temperatura final $T_f = 10 K$?

(b) Supondo que o processo global seja reversível, qual é a variação da entropia dessa substância entre o zero absoluto e a temperatura $T_f = 10 K$?

4- Determinada quantidade de um **gás ideal diatômico** (definido pelas equações de estado $pV = nRT$ e $U = \frac{5}{2}nRT$) é aquecida lentamente, a volume contante, desde o ponto A , com volume $V_A = 1 m^3$ e pressão $p_A = 0,1 Pa$, até o ponto B , com $V_B = V_A = 1 m^3$ e $p_B = 12,8 Pa$. Em seguida o gás se expande **adiabaticamente**, até o ponto C , atingindo a mesma pressão do ponto inicial A ($p_C = p_A = 0,1 Pa$). Finalmente o ciclo é fechado através de um processo termodinâmico isobárico, levando o sistema de C até A .

(a) Esboce o diagrama desse ciclo no plano $p - V$.

(b) Mostre que a equação de uma adiabática desse sistema no plano $p - V$ é dada por

$$pV^\gamma = C.$$

Qual o valor das constantes γ e C ? Qual o volume V_C no ponto C ?

(c) Preencha a tabela abaixo, com o trabalho realizado, ΔW , e o calor absorvido pelo sistema, ΔQ , nos vários trechos desse ciclo.

	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow C$	$C \rightarrow A$
ΔW			
ΔQ			

Os seus resultados devem levar em conta o caráter cíclico do processo e estar de acordo com a primeira lei da termodinâmica (conservação da energia)!

(d) Preencha a tabela abaixo com os balanços energético (variação da energia interna, ΔU) e entrópico (variação da entropia, ΔS) desse sistema, supondo que o processo global seja reversível. Os resultados para a entropia devem ser expressos em termos do número de moles n e da constante dos gases R .

	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow C$	$C \rightarrow A$
ΔU			
ΔS			

(e) Qual o rendimento da máquina térmica representada por esse ciclo?

5- Considere um sistema isotrópico em contato com uma fonte de calor e com um dispositivo mecânico (fonte de trabalho). Segundo a primeira lei da termodinâmica,

$$\Delta U = \Delta Q - p\Delta V$$

num processo infinitesimal. Explique o significado de cada um dos termos dessa expressão. Além disso, ainda devemos ter a desigualdade

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \frac{1}{T}\Delta Q \geq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta S \geq \frac{1}{T}\Delta Q.$$

Explique o significado de todos os termos nessas expressões.

Qual a relação dessas expressões com o enunciado famoso de Clausius sobre as leis da termodinâmica?

Nota histórica: Na epígrafe do trabalho sobre o “equilíbrio das substâncias heterogêneas” (Transactions of the Connecticut Academy, 1875), J. W. Gibbs faz uma citação famosa de R. Clausius (Pogg. Ann., 1865): “Die Energie der Welt ist constant. Die entropie der Welt strebt einen Maximum zu.”

(B) Teoria cinética

6- A velocidade do som no ar, a uma temperatura de 27°C , é de aproximadamente 330 m/s . Compare com a velocidade típica de uma molécula de nitrogênio nessas mesmas condições. A constante de Boltzmann é $k_B = 1,38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$.

7- Vocês devem ter aprendido que “um mol de um gás, em condições normais de pressão e de temperatura, ocupa um volume de $22,4$ litros”. Qual a relação desse valor com a constante de Boltzmann? E com o número de Avogadro?

8- Em uma certa região do espaço exterior há uma média de apenas 5 moléculas por cm^3 . A temperatura nessa região é de cerca de 3 K . Qual é a pressão média desse gás muito rarefeito?

9- Qual é a energia interna (em joules) de um mol de argônio a $27\text{ }^\circ\text{C}$?

10- Mostre que

$$(i) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2};$$

$$(ii) \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}.$$

11- Qual seria a velocidade quadrática média das moléculas de CO_2 gasoso a 298 K ? Compare com uma estimativa para a velocidade quadrática média de um átomo de césio forno aquecido a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Quais as hipóteses envolvidas nessas estimativas?

12- Qual o caminho livre médio das moléculas de um gás de CO_2 a temperatura de 298 K e pressão de 1 atm ? Qual a frequência das colisões moleculares nesse sistema gasoso? Compare os seus resultados com valores encontrados na literatura.

13- Obtenha a condutividade térmica do ar a temperatura ambiente. Nessas mesmas condições, um gás de CO_2 seria um isolante térmico melhor do que o ar?

14- A teoria cinética prevê que a viscosidade de um gás diluído aumenta com a temperatura. Esse resultado pouco intuitivo foi obtido inicialmente pelo próprio Maxwell, que o considerou “remarkable”, e que decidiu fazer experiências para verificá-lo. Mostre que o coeficiente de viscosidade η de um gás ideal é proporcional a \sqrt{T} e independente da pressão. Será que conseguiríamos reproduzir as experiências realizadas por Maxwell?