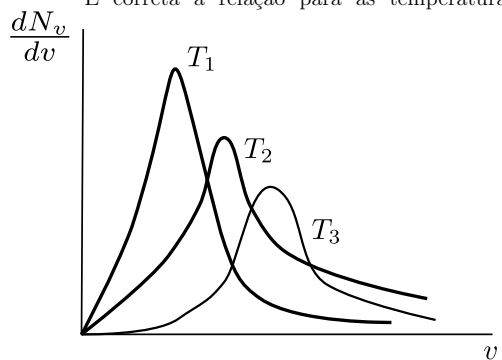


## Gabarito para Versão A

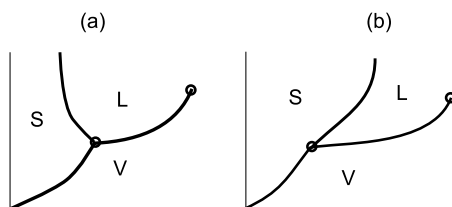
### Seção 1. Múltipla escolha (8×0,5 = 4,0 pontos)

1. Um gás obedece a distribuição de Maxwell para velocidades. Este gás é submetido a três temperaturas diferentes  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ . O comportamento deste gás para estas temperaturas é apresentado na figura. É correta a relação para as temperaturas,



- (a)  $T_1 < T_2 < T_3$ ;  
 (b)  $T_1 = T_2 = T_3$ ;  
 (c)  $T_1 > T_2 > T_3$ ;  
 (d)  $T_1 = T_2 < T_3$ ;  
 (e)  $T_1 < T_2 = T_3$ .

2. São apresentados dois diagramas de fases (a) e (b) para as respectivas substâncias como mostrado na figura. As fases sólida, líquida e gasosa correspondem S, L e V respectivamente em cada diagrama. É correta a opção para estes diagramas.



- (a) somente a substância (a) apresenta expansão na fusão;  
 (b) ambas as substâncias apresentam expansão na fusão;  
 (c) somente a substância (b) apresenta contração na vaporização;  
 (d) somente a substância (a) apresenta contração na vaporização;  
 (e) somente a substância (a) apresenta contração na fusão.

3. Considere uma substância A e seu ponto crítico  $T_C$ . A opção correta que descreve matematicamente este ponto no diagrama de fases é,

- (a)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$  e  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ ;  
 (b)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$  e  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ ;  
 (c)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$  e  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T < 0$ ;  
 (d)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$  e  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T > 0$ ;  
 (e)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$  e  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T > 0$ ;

4. Na Mecânica Estatística Clássica afirma-se que: I) Num sistema isolado em equilíbrio dado por  $(U, V, N)$ , energia interna, volume e número de partículas fixos, todos os microestados possíveis têm igual probabilidade de ocorrência. II) A conservação de energia tem de ser satisfeita pelos diferentes microestados e III) Os valores de equilíbrio das variáveis macroscópicas Termodinâmicas, são dados por médias, calculados sobre os microestados possíveis das grandezas correspondentes. Considere verdadeiro (V) ou falso(F) para estas afirmativas. Assim a opção correta respectivamente para I), II) e III),

- (a) V, V e F;  
 (b) V, V e V;  
 (c) F, F e V;  
 (d) F, V e V;  
 (e) V, V e F.

5. A função de Helmholtz para um gás ideal é  $F = U - TS$ , se  $c_v$  é constante, para dois estados 1 e 2 de equilíbrio à mesma temperatura  $T$ , cujos volumes são respectivamente  $V_1$  e  $V_2$ . Se  $U_0, T_0, S_0$  e  $V_0$  são os valores de referência para energia livre  $U$ , temperatura  $T$ , entropia  $S$  e volume  $V$  tem-se como correta a opção,

- (a)  $F_1 - F_2 = nRT \ln(V_2 - V_1)/V_1$ ;  
 (b)  $F_1 - F_2 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ;  
 (c)  $F_1 - F_2 = nRT \ln \frac{V_2 + V_1}{V_2}$ ;  
 (d)  $F_1 - F_2 = nRT \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1}$ ;  
 (e)  $F_1 - F_2 = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$ .

6. Considere 4 pontos de fase (a,b,c,d) e duas células  $N_i$  e  $N_j$ . Os possíveis macroestados são mostrados na tabela. Seja  $W(N_i, N_j)$  a probabilidade termodinâmica de um dado microestado. Neste caso podemos afirmar que,

|       |   |   |   |   |   |
|-------|---|---|---|---|---|
| $N_i$ | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| $N_j$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |

- (a)  $W(4, 0) > W(0, 4)$ ;  
 (b)  $W(3, 1) < W(4, 0)$ ;  
 (c)  $W(2, 2)$  é mínima;  
 (d)  $W(2, 2)$  é máxima;  
 (e)  $W(1, 3) < 4$ .

7. A pressão de vapor entre as fases líquida e vapor de uma substância pura é dada por  $d\pi_{(LV)} = \frac{v_L}{v_V} dp$  a temperatura constante, onde  $v_L$  e  $v_V$  são os volumes específicos das fases líquida e vapor respectivamente e  $p$  a pressão total e  $g_L$  e  $g_V$  as energias livres específicas de Gibbs para as fases líquida e sólida. A opção correta nesta situação é

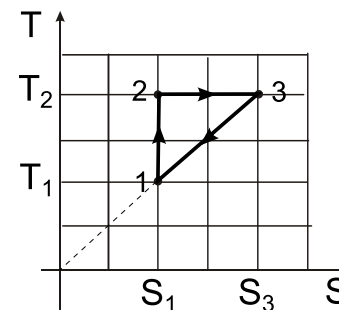
- (a) Se  $p$  aumenta a pressão de vapor não varia;
- (b) Se  $p$  aumenta a pressão de vapor diminui;
- (c) Se  $p$  aumenta a pressão de vapor aumenta pois  $dg_L = dg_V$ ;
- (d) Se  $p$  aumenta a pressão de vapor aumenta, pois  $dg_L < dg_V$ ;
- (e) nenhuma opção é correta pois o sistema não está em equilíbrio.

8. Numa substância pura as fases de vapor( $\beta$ ) e líquido( $\alpha$ ) estão em equilíbrio. Neste caso temos como opção correta,

- (a)  $g_\alpha > g_\beta$ ;
- (b)  $g_\alpha < g_\beta$ ;
- (c)  $g_\alpha = g_\beta$ ;
- (d)  $g_\alpha < g_\beta$  e  $S_\alpha < S_\beta$ ;
- (e)  $g_\alpha < g_\beta$  e  $S_\alpha > S_\beta$ ;

## Seção 2. Questão discursiva (2×3,0 = 6,0 pontos)

1. Um gás monoatômico efetua uma transformação cíclica reversível descrita pelo gráfico a seguir. No processo 1-3 a temperatura comporta-se como  $T = \gamma S$  onde  $\gamma$  é uma constante.



Determine:

- (a) determine o valor de  $\gamma$  em função de  $T_2, T_1, S_3$  e  $S_1$ .
- (b) determine o calor em cada etapa.
- (c) o trabalho realizado em cada etapa.
- (d) a variação de  $F$  e  $G$  em cada etapa do ciclo.
- (e) mostre que no ciclo  $\sum \Delta F = 0$  e  $\sum \Delta G = 0$

**Resolução:**

### Questão discursiva 1 (valor=3,0 pontos)

a)  $\gamma$

$$\gamma = \Delta T / \Delta S \quad \rightarrow \quad \gamma = \frac{(T_2 - T_1)}{(S_3 - S_1)}$$

b) Q

$$Q_{1-2}$$

O processo 1 – 2 é isentrópico a  $S = S_1$ .

$$Q_{1-2} = 0$$

$$Q_{2-3}$$

O processo 2 – 3 é isotérmico a temperatura  $T_2$ .

$$\therefore Q_{2-3} = T_2 \Delta S = T_2 (S_3 - S_1)$$

$Q_{3-1}$

$$Q_{3-1} = \int_{S_3}^{S_1} T dS = \int_{S_3}^{S_1} \gamma S dS = \frac{1}{2} \gamma S^2 \Big|_{S_3}^{S_1} = \frac{1}{2} \gamma (S_1^2 - S_3^2). \text{ Após a substituição de } \gamma,$$

$$Q_{3-1} = -\frac{1}{2} (S_3 + S_1) (T_2 - T_1)$$

c)  $W$

Para obter o trabalho devemos usar a primeira Lei.  $\Delta U = Q - W$ , onde  $\Delta U = c_V \Delta T$ .

$W_{1-2}$

$\therefore W_{1-2} = Q_{1-2} - \Delta U_{1-2}$ . Este processo é isentrópico, logo

$$W_{1-2} = -c_V (T_2 - T_1)$$

$W_{2-3}$

$W_{2-3} = Q_{2-3} - \Delta U_{2-3}$ . Como o processo é isotérmico,

$$W_{2-3} = T_2 (S_3 - S_1)$$

$W_{3-1}$

$W_{3-1} = Q_{3-1} - \Delta U_{3-1}$ . Do valor de  $Q_{3-1}$  obtido anteriormente,

$$W_{3-1} = -\frac{1}{2} (S_3 + S_1) (T_2 - T_1) - c_V (T_1 - T_2)$$

d)  $\Delta F$  e  $\Delta G$

Pela definição de  $F$ , temos  $\Delta F = - \int S dT - \int p dV$ . Assim,

$$\Delta F_{1-2} = -S_1 (T_2 - T_1) - (-c_V (T_2 - T_1)) \rightarrow \Delta F_{1-2} = (c_V - S_1) (T_2 - T_1)$$

$W_{2-3}$

Como o processo é isotérmico.  $\Delta F_{2-3} = -W_{2-3}$ . Logo,

$$W_{2-3} = T_2 (S_1 - S_3)$$

$W_{3-1}$

Temos,  $\Delta F = - \int S dT - W_{3-1}$ . Como  $S = T/\gamma$ ,  $\Delta F = - \int \frac{T}{\gamma} dT - W_{3-1}$ .

Aplicando os limites de integração e substituindo o valor de  $W_{3-1}$ , obtemos,

$$\Delta F_{3-1} = S_3 T_2 - S_1 T_1 + c_V (T_1 - T_2)$$

Para obtermos  $\Delta G$ , usamos a definição  $\Delta G = \Delta F + \Delta(pV)$ . Para o gás ideal  $PV=RT$ , Assim,

$$\Delta G_{1-2} = \Delta F_{1-2} + R(T_2 - T_1)$$

$$\Delta G_{2-3} = \Delta F_{2-3}$$

$$\Delta G_{3-1} = \Delta F_{3-1} + R(T_1 - T_2)$$

e)  $\sum \Delta F$  e  $\sum \Delta G$

Temos, do item anterior que  $\sum \Delta G = \sum \Delta F + 0$ . Portanto  $\sum \Delta G = \sum \Delta F$ .

Calculando o  $\sum \Delta F$ ,

$$(c_V - S_1)(T_2 - T_1) + T_2(S_1 - S_3) + c_V(T_1 - T_2) + S_3 T_2 - S_1 T_1 = 0!$$

Logo

$$\sum \Delta F = 0 \quad \text{e} \quad \sum \Delta G = 0$$

■

2. Sejam  $U = Q - W$ , energia interna,  $H = U + PV$ , entalpia,  $F = U - TS$ , energia livre de Helmholtz, e  $G = H - TS$ , energia livre de Gibbs. Se  $U = U(S, V)$ ,  $H = H(S, P)$ ,  $F = F(T, V)$  e  $G = G(T, P)$ , prove as relações de Maxwell,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\end{aligned}$$

**Resolução:**

**Questão discursiva 2 (valor=3,0 pontos)**

Vamos considerar a relação funcional entre as variáveis  $x$ ,  $y$  e  $z$ :

$$f(x, y, z) = 0$$

Nesta condição se  $z = f(x, y)$ , podemos escrever,

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{ou} \quad dz = M dx + N dy$$

$$\text{onde } M \equiv \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{e} \quad N \equiv \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Diferenciando  $M$  em relação a  $y$  e  $N$  em relação a  $x$ , temos,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Se  $z$  e suas derivadas são contínuas então

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1)$$

Esta é uma condição necessária e suficiente para exatidão da expressão diferencial de  $z$ , que podemos aplicar às variáveis termodinâmicas  $p$ ,  $V$  e  $T$ .

i) para  $U = U(S, V)$

$$dU = TdS - PdV \quad \rightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV$$

Aplicando a equação (1) nesta última temos, ( $M = T$ ), ( $N = -P$ ), ( $y = V$ ), ( $x = S$ )

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}$$

ii) para  $H = H(S, P)$  e  $dH = dU + PdV + VdP$

$$dH = TdS + VdP \quad \rightarrow \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) dP$$

Aplicando a equação (1) nesta última temos, ( $M = T$ ), ( $N = V$ ), ( $y = P$ ), ( $x = S$ )

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}$$

iii) para  $F = F(T, V)$  e  $dF = dU - TdS - SdT$

$$dF = -SdT - PdV \quad \rightarrow \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) dT$$

Aplicando a equação (1) nesta última temos, ( $M = -S$ ), ( $N = -P$ ), ( $y = V$ ), ( $x = T$ )

$$\boxed{\left(\frac{\partial(-S)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial T}\right)_V \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

iv) para  $G = G(T, P)$  e  $dG = dH - TdS - SdT$

$$dG = -SdT + VdP \quad \rightarrow \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP$$

Aplicando a equação (1) nesta última temos, ( $M = -S$ ), ( $N = V$ ), ( $y = P$ ), ( $x = T$ )

$$\boxed{\left(\frac{\partial(-S)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

■