

# Termodinâmica - 2/2013

## LISTA 1

1. Há alguma possibilidade da afirmação de que um objeto está "duas vezes mais quente" que outro fazer sentido? Faz diferença se estamos nos referindo a temperaturas na escala Celsius ou kelvin? Comente e explique.

2. Quando a temperatura do mercúrio líquido aumenta de um grau Celsius (ou um kelvin), seu volume aumenta de uma parte em 5500. O aumento relativo do volume por mudança unitária no valor da temperatura (enquanto a pressão é mantida constante) é chamado de **coeficiente de expansão térmico** (volumétrico),  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\Delta V/V}{\Delta T}$$

(onde  $V$  é o volume,  $T$  a temperatura e  $\Delta$  significa uma variação no valor da grandeza, que neste caso deve ser infinitesimal para que o valor de  $\beta$  seja bem definido). Para o mercúrio,  $\beta = 1/5500K^{-1} = 1,81 \times 10^{-4}K^{-1}$ . (O valor exato varia com a temperatura, mas entre  $0^\circ C$  e  $200^\circ C$  esta variação é menor que 1%.)

(a) Estime o tamanho do bulbo na base de um termômetro de mercúrio e use este valor para estimar qual deve ser o diâmetro do tubo do termômetro para que ele funcione adequadamente. Despreze a expansão térmica do vidro.

(b) Ao contrário do mercúrio, o coeficiente de expansão térmica da água varia significativamente com a temperatura. Ele vale  $7,5 \times 10^{-4}K^{-1}$  a  $100^\circ C$ , mas decresce quando a temperatura diminui até se tornar *nulo* a  $4^\circ C$ . Abaixo de  $4^\circ C$  ele continua decrescendo e se torna *negativo*, alcançando um valor de  $-0,68 \times 10^{-4}K^{-1}$  a  $0^\circ C$ . (Este comportamento está ligado ao fato de que o gelo é menos denso que a água.) Com este comportamento em vista, imagine o processo de um lago congelando e discuta com algum detalhe como este processo seria diferente se o coeficiente de expansão térmica da água fosse sempre positivo.

3. Calcule o volume médio por molécula de um gás ideal a temperatura ambiente a pressão atmosférica. Em seguida, extraia a raiz cúbica deste número para obter uma estimativa da distância média entre as moléculas. Compare esta distância com o tamanho de uma molécula pequena, como  $N_2$  e  $H_2O$ .

4. Calcule a massa de um mol de ar seco, que é uma mistura de  $N_2$  (78% em volume),  $O_2$  (21%) e argônio (1%).

5. A atmosfera exponencial.

(a) Considere uma camada de ar de espessura (altura)  $dz$ . Use o fato desta camada estar em repouso para encontrar uma expressão para  $dp/dz$ , a taxa de variação da pressão com a altitude, em termos da densidade do ar.

(b) Use a lei dos gases ideais para escrever a densidade do ar em termos de sua pressão, temperatura e da massa média  $m$  de uma molécula de ar. (A informação necessária para calcular  $m$  foi dada na questão anterior.) Mostre que a pressão obedece à equação diferencial

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{mg}{kT}p,$$

que é chamada a **equação barométrica**.

(c) Suponha que a temperatura da atmosfera seja independente da altitude (esta suposição não é lá grande coisa, mas também não é péssima...) e resolva a equação barométrica para obter a pressão em função da altitude. Mostre que a densidade obedece a uma equação similar.

(d) Estime a pressão, em atmosferas, nas seguintes localidades: Ogden (1400m acima do nível do mar), Leadville (3090m) e monte Everest (8850m). (Suponha que a pressão ao nível do mar seja 1 atm.)

**6.** Mesmo a baixas densidades, os gases reais não obedecem perfeitamente a lei dos gases ideais. Uma maneira sistemática de dar conta dos desvios em relação ao comportamento ideal é a **expansão virial**,

$$pV = nRT\left(1 + \frac{B(T)}{(V/n)} + \frac{C(T)}{(V/n)^2} + \dots\right),$$

onde as funções  $B(T)$ ,  $C(T)$ , ..., são chamadas de **coeficientes do virial**. Quando a densidade do gás é suficientemente baixa, fazendo com que o volume por mol seja grande, cada termo da série é muito menor que o termo precedente. Em muitas situações se torna suficiente omitir o terceiro termo e se concentrar no segundo, cujo coeficiente  $B(T)$  é chamado de segundo coeficiente do virial (o primeiro sendo 1). Aqui estão alguns valores medidos do segundo coeficiente do virial para o nitrogênio ( $N_2$ ):

$T(K)$	$B(cm^3/mol)$
100	-160
200	-35
300	-4,2
400	9,0
500	16,9
600	21,3

(a) Para cada temperatura desta tabela, calcule o segundo termo da expansão virial,  $B(T)/(V/n)$ , para o nitrogênio a pressão atmosférica. Discuta a validade da lei dos gases ideais nestas condições.

(b) Reflita sobre as forças entre as moléculas e explique porque era de se esperar que  $B(T)$  fosse negativo a baixas temperaturas mas positivo a altas temperaturas.

(c) Uma relação entre as grandezas  $p$ ,  $V$ , e  $T$  num sistema fluido, como a lei dos gases ideais e a expansão virial, é chamada de uma **equação de estado**. Outra equação de estado famosa, e que é qualitativamente correta mesmo para fluidos densos, é a **equação de van der Waals**,

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes que dependem do tipo de gás. Calcule o segundo e o terceiro coeficientes da expansão virial ( $B$  e  $C$ ) para um gás que obedeça a equação de van der Waals, em termos de  $a$  e  $b$ . (Dica: a expansão binomial assegura que  $(1 + x)^p \approx 1 + px + \frac{1}{2}p(p - 1)x^2$ , contanto que  $|px| \ll 1$ . Aplique esta aproximação à quantidade  $[1 - (nb/V)]^{-1}$ .)

(d) Faça um gráfico da previsão que van der Waals faz sobre  $B(T)$ , escolhendo  $a$  e  $b$  para aproximar o melhor possível os dados acima para o nitrogênio. Discuta a precisão da equação de van der Waals dentro destas condições.

**7.** Calcule a velocidade quadrática média de uma molécula de nitrogênio à temperatura ambiente.

8. Se você fizer um furo num recipiente cheio de gás, o gás começará a escapar pelo furo. Neste exercício você vai fazer uma estimativa grosseira da taxa com a qual o gás escapa através do furo. (Este processo é chamado de **efusão** quando o furo for suficientemente pequeno.)

(a) Considere uma pequena porção de área  $A$  da parede interna do recipiente. Mostre que o número de moléculas que colide com esta área num intervalo de tempo  $\Delta t$  é  $pA\Delta t/(2m\bar{v}_x)$ , onde  $p$  é a pressão,  $m$  é a massa molecular média, e  $\bar{v}_x$  é o valor médio da componente  $x$  da velocidade das moléculas que colidem com a parede.

(b) Não é fácil calcular  $\bar{v}_x$ , mas uma aproximação boa o suficiente é  $(\overline{v_x^2})^{1/2}$ , onde a média é agora tomada sobre todas as moléculas do gás. Mostre que  $(\overline{v_x^2})^{1/2} = \sqrt{kT/m}$ .

(c) Se agora você retira esta pequena porção da parede, as moléculas que *teriam* colidido com ela vão escapar através do furo. Supondo que nada *entra* pelo furo, mostre que o número  $N$  de moléculas dentro do recipiente vai variar com o tempo obedecendo à equação diferencial

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{A}{2V}\sqrt{\frac{kT}{m}}N.$$

Resolva esta equação supondo temperatura constante e obtenha uma equação da forma  $N(t) = N(0)e^{-t/\tau}$ , onde  $\tau$  é o *tempo característico* deste processo, necessário para que  $N$  (e  $p$ ) decresça por um fator de  $e$ .

(d) Calcule o tempo característico para que ar à temperatura ambiente escape de um recipiente de 1 litro com um furo de  $1 \text{ mm}^2$ .

(e) O pneu de sua bicicleta tem um vazamento lento, de modo que ele esvazia cerca de 1 hora depois de ter sido enchido. Estime o volume do pneu e use esta estimativa para avaliar o tamanho do furo pelo qual o ar escapa.

(f) No livro de Júlio Verne *À volta da Lua*, os viajantes espaciais se livram do cadáver de um cachorro abrindo uma escotilha, jogando-o para fora, e fechando-a rapidamente. Você acha que isto pode ser feito rápido o suficiente para impedir que uma parcela significativa do ar escape pela escotilha? Justifique sua resposta com algumas estimativas e cálculos.

9. Calcule a energia térmica total num litro de hélio à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Repita este cálculo para um litro de ar.

10. Estime quanto tempo leva um copo de água para chegar à temperatura de ebulição num forno de micro-ondas típico de 600 watts, supondo que toda a energia vai para a água. Há calor envolvido neste processo? Porque, ou porque não?