



Gabarito Prova Seletiva Experimental

Observações.

O app Graxaim/LVT SOIF/2025 possui 4 conjunto de parâmetros identificados por $\ell \in \{0, 1, 2, 3\}$ e que são usados para configurar os subsistemas simulados. O conjunto atribuído a cada estudante é dado pela fórmula $\ell = \text{mod}(\text{uid}, 3) + 1$, onde uid é o número de identificação do estudante no site da SOIF 2025.

ℓ	0	1	2	3
gás ideal	B	A	A	B
gás F	A	B	B	A
parâmetro a	0.82	0.83	0.85	0.87
parâmetro c	1.50	2.50	1.50	2.50

O parâmetro c é usado na equação $U = cNRT$ do gás ideal.

O parâmetro a é usado no gás F . A prova é “resolvida” experimentalmente através de quatro processos: isobárico (pressão P_0 constante), isotérmico (temperatura T_0 constante), adiabático (entropia S_0 constante) e expansão livre (energia interna U_0 constante). Esses processos são, respectivamente, caracterizados por quatro expoentes. Abaixo a dependência deles com o parâmetro a e suas relações com as funções que devem ser observadas experimentalmente

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 2 + a & \text{da função} & & V(T) = A_1(P_0, N)T^{\lambda_1} \\ \lambda_2 &= -2 & \text{da função} & & V(P) = A_2(T_0, N)P^{\lambda_2} \\ \lambda_3 &= 1 + a & \text{da função} & & P(T) = A_3(S_0, N)T^{\lambda_3} \\ \lambda_4 &= -2 - a & \text{da função} & & V(T) = A_4(U_0, N)T^{\lambda_4}\end{aligned}\tag{1}$$

Este gabarito usa os parâmetros do conjunto $\ell = 0$. Neste conjunto o gás F está no subsistema A e tem coeficiente $a = 0.82$, logo os valores esperados dos expoentes são $\lambda_1 = 2.82$, $\lambda_2 = -2$, $\lambda_3 = 1.82$ e $\lambda_4 = -2.82$.

Questão 1

Gases ideais são os únicos que mantêm a temperatura constante em processos de **expansão livre**. O arranjo experimental do app mostrado na figura ao lado simula os gases *A* e *B* em expansão livre.

A Tabela 1 apresenta medidas realizadas durante a expansão livre dos gases. Note que a temperatura do gás *B* permanece constante e do gás *A* varia. Portanto, o **subsistema A contém uma amostra do gás F**.

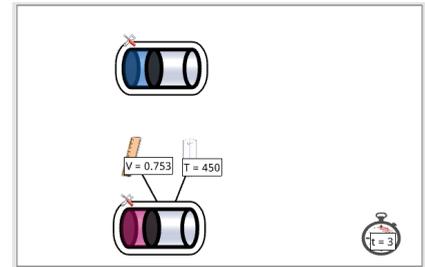


Tabela 1: Volume e temperatura dos gases *A* e *B* em **expansão livre**.

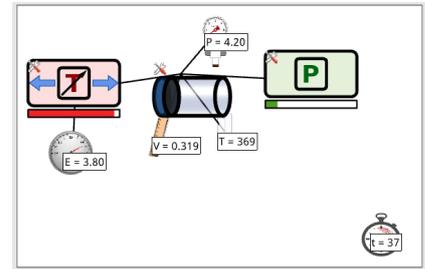
$V_A \pm 0.002$ (L)	$T_A \pm 1$ (K)	$V_B \pm 0.002$ (L)	$T_B \pm 1$ (K)
0.550	450	0.548	450
0.752	402	0.751	450
0.949	370	0.951	450
2.00	285	2.00	450

Questão 2

Para determinar α é necessário determinar $(\partial V/\partial T)_{P,N}$, ou seja a variação do volume dV do gás devido à variação de sua temperatura dT em um **processo isobárico**.

O arranjo experimental do app mostrado na figura submete o gás F a um processo isobárico.

Para obter dados em um intervalo maior de T , inicialmente o dispositivo térmico (DT) foi ajustado para receber energia. Desta forma o gás contraiu isobaricamente até atingir o volume $V = 0.284 \pm 0.002$ L. Depois, o DT foi ajustado para ceder energia e os dados da tabela foram coletados durante a expansão isobárica.

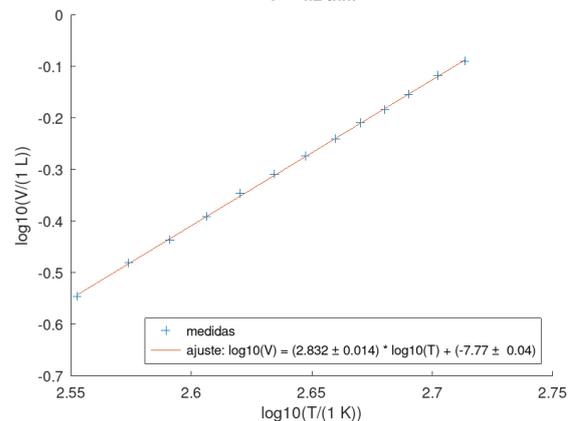


A Tabela 2 apresenta algumas medidas de volume V e temperatura T do gás realizadas durante o processo isobárico. Para cada valor de V e T , também foi medido o valor E da energia do DT. Os valores de E serão usados na Questão 7.

Tabela 2: Volume V e temperatura T do gás F em um processo isobárico de pressão $P = (4.20 \pm 0.01)$ atm. A coluna E apresenta a energia armazenada no dispositivo térmico. Nas medidas de E com 3 algarismos significativos a incerteza é de 0.01 atm·L.

$T \pm 1$ (K)	$V \pm 0.002$ (L)	$E \pm 0.002$ (atm·L)
357	0.284	4.00
375	0.330	3.70
390	0.366	3.40
404	0.406	3.10
417	0.450	2.80
431	0.491	2.45
444	0.532	2.15
457	0.575	1.802
468	0.617	1.499
479	0.655	1.205
490	0.701	0.851
504	0.762	0.395
517	0.813	0.000

Gráfico 1 - Expansão Isobárica
P = 4.2 atm



O Gráfico 1 apresenta os valores $\log V$ e $\log T$ (na base 10) das medidas da Tabela 3. O comportamento linear nesta escala indica que $V = V_0(T/T_0)^{\lambda_1}$. Há um excelente concordância entre o ajuste linear (linha sólida vermelha) e as medidas experimentais (símbolos + azuis). Desta forma, podemos estimar λ_1 pelo coeficiente linear obtido no ajuste, ou seja, $\lambda_1 = 2.832 \pm 0.014$.

Usando a propriedade dada na equação 10 da prova.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \lambda_1 \frac{V}{T},$$

portanto

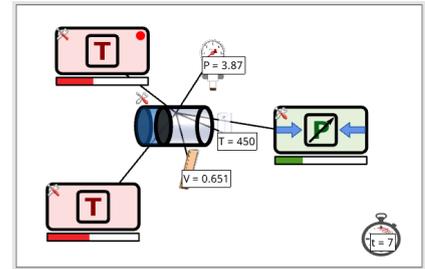
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\lambda_1}{T} = \frac{(2.832 \pm 0.014)}{T}.$$

Questão 3

Para determinar κ_T é necessário determinar $(\partial V/\partial P)_{T,N}$, ou seja a variação do volume dV do gás devido à variação de sua pressão dP em um **processo isotérmico**.

O arranjo experimental do app mostrado na figura submete o gás F a um processo isotérmico. Note que são necessários acoplar dois dispositivos térmicos (DT) para manter a temperatura do gás constante.

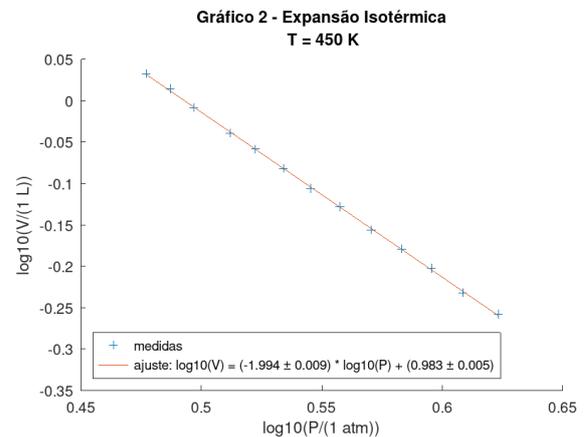
Quando a energia de um dos DT se esgota o gás continua a expandir, porém com temperatura decrescente. Por isso o processo deve ser interrompido com $V > 1.077 \pm 0.002$ L.



A Tabela 3 apresenta algumas medidas de volume V e temperatura T do gás realizadas durante o processo isotérmico.

Tabela 3: Volume V e temperatura P do gás F em um processo isotérmico de temperatura $T = (450 \pm 1)$ K.

$V \pm 0.002$ (L)	$P \pm 0.01$ (atm·L)
0.552	4.20
0.586	4.06
0.627	3.94
0.662	3.83
0.698	3.72
0.744	3.61
0.783	3.51
0.828	3.42
0.874	3.33
0.914	3.25
0.980	3.14
1.033	3.07
1.077	3.00



O Gráfico 2 apresenta os valores $\log V$ e $\log T$ (na base 10) das medidas da Tabela 3. O comportamento linear nesta escala indica que $V = V_0(T/T_0)^{\lambda_2}$. Há um excelente concordância entre o ajuste linear (linha sólida vermelha) e as medidas experimentais (símbolos + azuis). Desta forma, podemos estimar λ_2 pelo coeficiente linear obtido no ajuste, ou seja, $\lambda_2 = -1.994 \pm 0.009$.

Usando a propriedade dada na equação 10 da prova.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \lambda_2 \frac{V}{P},$$

portanto

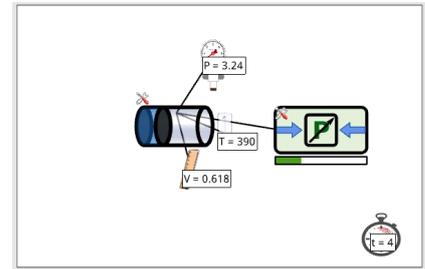
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -\frac{\lambda_2}{P} = \frac{(1.994 \pm 0.009)}{P}.$$

Questão 4

Usando a definição de $C_p = (dQ/dT)_{P,N}$ não nos permite usar equação 10 dada na prova, pois Q não é uma função de estado. Logo, por este caminho, só poderemos determinar C_p em um processo isobárico com um particular valor de $P = P_0$.

Porém, pela equação 7 dada na prova é possível determinar C_p para qualquer estado de equilíbrio, pois α já foi determinado na Questão 1. Agora, basta determinar $(\partial P/\partial T)_{S,N}$, ou seja, relação entre a variação da pressão dP e da temperatura dT em um processo adiabático ou, equivalentemente, a entropia S constante.

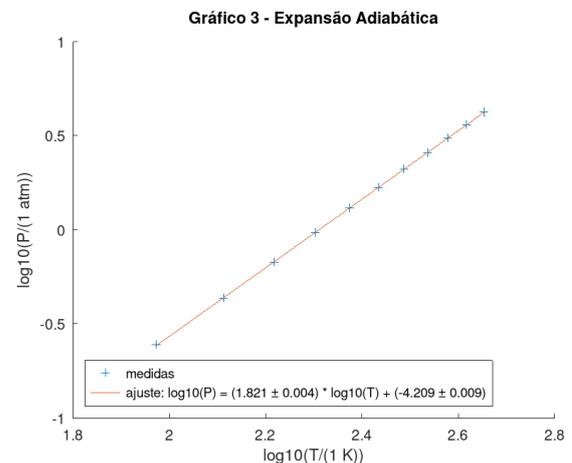
O arranjo experimental do app mostrado na figura submete o gás F a uma expansão adiabática.



A Tabela 4 apresenta algumas medidas de temperatura T e pressão P do gás durante a expansão adiabática.

Tabela 4: Temperatura T e pressão P do gás F em um expansão adiabática.

$T \pm 1$ (K)	P (atm·L)	σ_p (atm·L)
450	4.20	0.01
414	3.62	0.01
378	3.07	0.01
344	2.56	0.01
307	2.10	0.01
272	1.677	0.002
237	1.299	0.002
201	0.965	0.002
165	0.673	0.002
130	0.433	0.002
94	0.245	0.002



O Gráfico 3 apresenta os valores $\log T$ e $\log P$ (na base 10) das medidas da Tabela 4. O comportamento linear nesta escala indica que $P = P_0(T/T_0)^{\lambda_3}$. Há um excelente concordância entre o ajuste linear (linha sólida vermelha) e as medidas experimentais (símbolos + azuis). Desta forma, podemos estimar λ_3 pelo coeficiente linear obtido no ajuste, ou seja, $\lambda_3 = 1.821 \pm 0.004$.

Usando a propriedade dada na equação 10 da prova

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{S,N} = \lambda_3 \left(\frac{P}{T}\right).$$

Pela equação 7 da prova

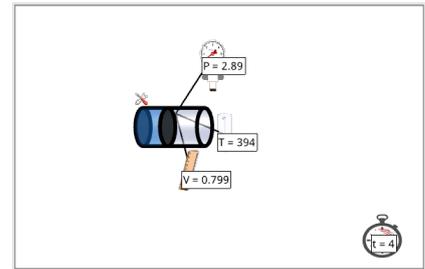
$$C_p = TV\alpha \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{S,N} = TV \left(\frac{\lambda_1}{T}\right) \lambda_3 \left(\frac{P}{T}\right) = (\lambda_1 \lambda_3) \left(\frac{PV}{T}\right)$$

onde usamos a forma $\alpha = \lambda_1/T$ introduzida na Questão 1, na qual $\lambda_1 = 2.832 \pm 0.014$. Portanto, efetuando a multiplicação $\lambda_1 \times \lambda_2$ e fazendo a devida propagação de erros temos:

$$C_p = (5.157 \pm 0.028) \left(\frac{PV}{T}\right).$$

Questão 5

O uso da expressão $C_v = (\partial Q/dT)_{V,N}$ não nos permite usar a equação 10 dada na prova, pois Q não é uma função de estado. Também não é possível usar $C_v = (\partial U/\partial T)_{V,N}$, pois não temos acesso experimental a U . Através da variação da energia E do dispositivo térmico temos acesso experimental a ΔU , mas para usar a equação 10 é necessário o valor absoluto de U . Logo, por esse caminho só poderemos determinar C_v em um processo isocórico com um particular valor de $V = V_0$.



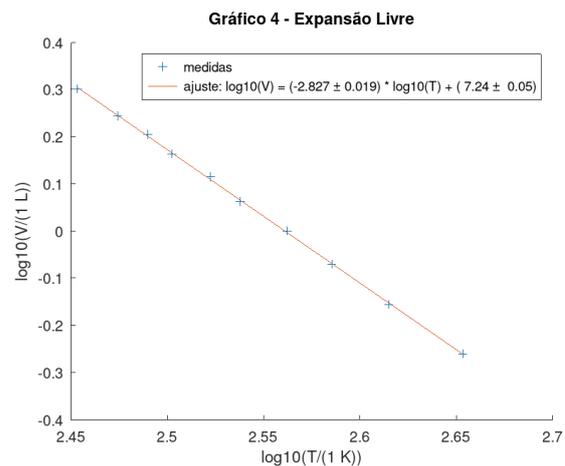
Porém, pela equação 8 dada na prova é possível determinar C_v para qualquer estado de equilíbrio, pois α e κ_T já foram determinados nas Questão 1 e 2. Agora, basta determinar $(\partial V/\partial T)_{U,N}$, ou seja, a relação entre a variação da pressão dV e da temperatura do gás dT em uma expansão livre, ou seja, um processo que mantém U constante.

O arranjo experimental do app mostrado na figura acima a direita submete o gás F a uma expansão livre.

A Tabela 5 apresenta algumas medidas da temperatura T e volume V do gás durante a expansão livre.

Tabela 5: Temperatura T e volume V do gás F em uma expansão livre.

$T \pm 1$ (K)	$V \pm 0.002$ (L)
450	0.549
412	0.699
385	0.849
365	1.000
345	1.153
333	1.303
318	1.456
309	1.602
298	1.752
284	2.000



O Gráfico 4 apresenta os valores $\log T$ e $\log V$ (na base 10) das medidas da Tabela 5. O comportamento linear nesta escala indica que $V = V_0(T/T_0)^{\lambda_4}$. Há um excelente concordância entre o ajuste linear (linha sólida vermelha) e as medidas experimentais (símbolos + azuis). Desta forma, podemos estimar λ_4 pelo coeficiente linear obtido no ajuste, ou seja, $\lambda_4 = -2.827 \pm 0.019$.

Usando a propriedade dada na equação 10 da prova

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{U,N} = \lambda_4 \left(\frac{V}{T}\right).$$

Pela equação 8 da prova

$$C_v = \left(P - \frac{T\alpha}{\kappa_T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{U,N} = \left[P + T \left(\frac{\lambda_1}{T}\right) \left(\frac{P}{\lambda_2}\right)\right] \lambda_4 \left(\frac{V}{T}\right) = \lambda_4 \left(1 + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \left(\frac{PV}{T}\right).$$

onde usamos a forma $\alpha = \lambda_1/T$ com $\lambda_1 = 2.832 \pm 0.014$ e $\kappa_T = -\lambda_2/P$ com $\lambda_2 = -1.994 \pm 0.009$ determinados nas Questões 1 e 2. Efetuando as contas e fazendo as devidas propagação de erros temos:

$$C_v = (1.19 \pm 0.05) \left(\frac{PV}{T}\right).$$

Questão 6

Queremos verificar se as expressões para o gás F para α , κ_T , C_P e C_v , determinadas nas questões de 2 a 5, satisfazem a relação geral dada na equação 6 da prova

$$C_v = C_p - TV\alpha^2/\kappa_T.$$

Substituindo nessa equação as expressões destas grandezas determinadas em termos dos expoentes λ_1 , λ_2 , λ_3 e λ_4 associados, respectivamente, aos processos isobárico, isotérmico, adiabático e expansão livre, temos

$$\lambda_4 \left(1 + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \left(\frac{PV}{T}\right) = (\lambda_1\lambda_3) \left(\frac{PV}{T}\right) + TV \left(\frac{\lambda_1}{T}\right)^2 \left(\frac{P}{\lambda_2}\right) = \lambda_1 \left(\lambda_3 + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \left(\frac{PV}{T}\right).$$

Portanto, precisamos demonstrar a seguinte relação entre os expoentes λ_1 , λ_2 , λ_3 e λ_4

$$\lambda_4 = \frac{\lambda_1(\lambda_2\lambda_3 + \lambda_1)}{\lambda_1 + \lambda_2}$$

onde

- $\lambda_1 = 2.832 \pm 0.014$;
- $\lambda_2 = -1.994 \pm 0.009$;
- $\lambda_3 = 1.821 \pm 0.004$;
- $\lambda_4 = -2.827 \pm 0.019$.

Seja $\lambda_{4,c}$ o valor pela expressão de λ_1 , λ_2 , λ_3 definida no segundo membro da equação acima. Substituindo seus valores numéricos, efetuando as contas e fazendo as devidas propagações de desvios temos

$$\lambda_{4,c} = (-2.70 \pm 0.12).$$

Portanto os valores de $\lambda_4 = -2.827 \pm 0.019$ e $\lambda_{4,c} = -2.70 \pm 0.12$ são iguais considerando a precisão com que as medidas foram feitas. Logo, a relação 6 foi verificada par o gás F (dentro da precisão do experimento).

Questão 7

A determinação da capacidade calorífica através de $C_p = (\dot{d}Q/dT)_{P,N}$ requer que o gás seja submetido a um processo isobárico e que sejam medidos o calor transferido para o gás $\dot{d}Q/$ que acompanha a variação de temperatura dT . Isso já foi feito na Questão 2, pois podemos identificar

$$\dot{d}Q = -dE$$

onde $-dE$ é a variação da energia E do dispositivo térmico (3ª coluna da Tabela 2).

A partir das N medidas determinadas na Questão 2 e apresentadas na Tabela 2 determinamos os valores da Tabela 6 abaixo. Sejam T_i e T_{i+1} , com $i = 1, \dots, N - 1$, dois valores de temperatura em linhas consecutivas da Tabela 2 e E_i e E_{i+1} os correspondentes valores da energia do dispositivo térmico. Os valores da i -ésima linha da Tabela 6 são calculados por

$$\begin{aligned} T_{m,i} &= (T_i + T_{i+1})/2 \\ \Delta T_i &= T_{i+1} - T_i \\ Q_i &= -(E_{i+1} - E_i) \\ C_{p,i} &= Q_i/\Delta T_i \end{aligned}$$

e os desvios foram determinados por propagação.

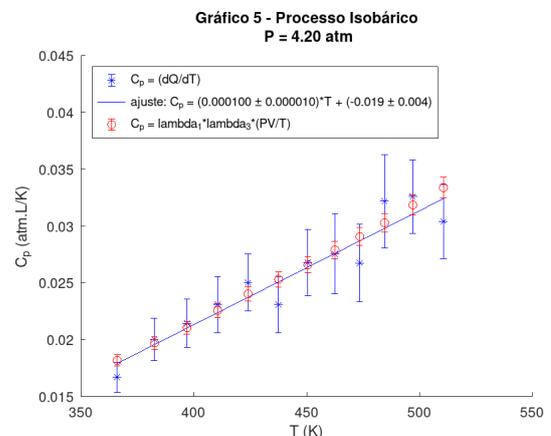
Tabela 6: Capacidade calorífica a pressão constante C_P (4ª coluna) e respectiva incerteza de σ_c (5ª coluna) em função da temperatura T_m (1ª coluna), onde $C_P = Q/\Delta T$ razão entre a 3ª e 2ª colunas. Medidas feitas com $P = (4.20 \pm 0.01)$ atm.

$T_m \pm 0.5$ (K)	$\Delta T \pm 1.4$ (K)	$Q \pm 0.003$ (atm·L)	C_p (atm·L/K)	σ_c (atm·L/K)
366.0	18.0	0.300	0.0167	0.0013
382.5	15.0	0.300	0.0200	0.0019
397.0	14.0	0.300	0.0214	0.0022
410.5	13.0	0.300	0.0231	0.0025
424.0	14.0	0.350	0.0250	0.0025
437.5	13.0	0.300	0.0231	0.0025
450.5	13.0	0.348	0.0268	0.0029
462.5	11.0	0.303	0.028	0.004
473.5	11.0	0.294	0.027	0.003
484.5	11.0	0.354	0.032	0.004
497.0	14.0	0.456	0.033	0.003
510.5	13.0	0.395	0.030	0.003

O Gráfico 5, apresenta os valores de C_P determinados pelo método geral (valores da Tabela 6) em símbolos azuis * em função da temperatura T (coluna T_m da Tabela 6).

Os pontos em círculos vermelhos do Gráfico 5 são os valores de C_p obtidos pelo método particular da questão 6 válido para o gás F (ou qualquer outro gás de equações de estado dadas por leis de potência).

O gráfico mostra que todos os pontos de C_p calculados pelos dois métodos são iguais dentro das barras de incerteza. Os valores de C_p de método geral têm barras de incerteza bem maiores, mas o ajuste linear de seus valores dado pelo linha sólida azul reproduz muito bem o comportamento de C_p determinados pelo método particular. Desta forma, os dois métodos se mostram equivalentes.



Questão 8

A energia interna do gás U é dado pela soma da energia cinética dos átomos U_c e da energia potencial de interação entre eles U_p a energia potencial média

$$U = U_c + U_p.$$

De acordo com o teorema da equipartição da energia, o termo de energia cinética depende apenas da temperatura. No caso de gás monoatômico

$$U_c = N' \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N' k T = \frac{3}{2} N R T$$

onde $\langle \dots \rangle$ indica média, $k = R/N_A$ é a constante de Boltzmann e N_A é o número de avogadro.

Considerando que os átomos interagem apenas com os z vizinhos mais próximos, a energia potencial tem a forma

$$U_p = -N' z \left\langle \frac{A}{r^\eta} \right\rangle \approx -N' z \frac{A'}{\langle r \rangle^\eta}$$

onde $\langle r \rangle$ é a distância média entre os átomos interagentes e A e A' são constantes.

Na expansão livre a energia interna é constante $U = U_0$. Usando o resultado da Questão 5 no qual $V = V_0(T/T_0)^{\lambda_4}$, ou $T = T_0(V/V_0)^{1/\lambda_4}$

$$U_0 = \frac{3}{2} N R T_0 (V/V_0)^{1/\lambda_4} - N' z \frac{A'}{\langle r \rangle^\eta}.$$

Para que U_0 permaneça constante à medida que o gás se expande o termo de energia potencial precisa ter a mesma dependência de V que o termo de energia cinética.

$$\langle r^\eta \rangle \propto V^{-\frac{1}{\lambda_4}} \Rightarrow V^{\frac{\eta}{3}} \propto V^{-\frac{1}{\lambda_4}}$$

onde estimamos a distância média entre átomos interagentes por $\langle r \rangle \propto (V/N')^{1/3}$.

Portanto,

$$\eta = -\frac{3}{\lambda_4} = (1.061 \pm 0.007) \tag{2}$$