

CURSO INTENSIVO 2022



Física

ITA - 2022

As leis da Termodinâmica

Prof. Toni Burgatto





INTRODUÇÃO	3
1. O EXPERIMENTO DE JOULE E A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	4
1.1. A energia interna de um gás ideal	4
1.2. Trabalho e o diagrama $P - V$ para um gás	6
1.3. A primeira Lei da Termodinâmica	8
1.4. Primeira Lei Aplicada às transformações isobárica e isocórica de um gás ideal	9
1.5. A primeira lei aplicada à transformação isotérmica de um gás ideal	14
1.6. A lei de Joule dos gases perfeitos	16
1.7. A capacidade térmica dos gases	17
1.8. A primeira lei aplicada à transformação adiabática de um gás ideal	25
1.9. Transformação cíclica	30
2. MÁQUINAS TÉRMICAS E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA	33
2.1. Motores	33
2.2. Refrigerador/Aquecedor	35
2.3. A equivalência entre os enunciados de Kelvin-Planck e Clausius	37
2.4. Reversibilidade	37
2.5. O ciclo de Carnot	40
2.6. A escala absoluta termodinâmica	45
2.7. Outros ciclos termodinâmicos famosos	46
3. IRREVERSIBILIDADE, DESORDEM E ENTROPIA	48
3.1. Entropia de um gás ideal	49
4. LISTA DE QUESTÕES	61
5. GABARITO	70
6. LISTA DE QUESTÕES COMENTADA	71
As leis da Termodinâmica	2

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA AULA	99
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
9. VERSÃO DE AULA	99

Introdução

Nesta aula daremos continuidade em Termodinâmica e estudaremos a Segunda Lei. Além disso, estudaremos máquinas térmicas e alguns ciclos termodinâmicos famosos. Por fim, trabalharemos o conceito de irreversibilidade, desordem e entropia.

O vestibular do ITA gosta de cobrar questões teóricas, de elevado grau de dificuldade e busca do candidato o real entendimento dos conceitos termodinâmicos.

Estude com calma e muita concentração. Vamos apresentar diversos conceitos que não são abordados em ensino médio. Utilizaremos noções de Cálculo Diferencial e Integral, mas não se preocupe, pois nosso foco é você saber os resultados e como aplicar a teoria na resolução da prova. As demonstrações com Cálculo servem apenas para te mostrar como chegar em certos resultados.

Caso tenha alguma dúvida entre em contato conosco através do fórum de dúvidas do Estratégia ou se preferir:



@proftoniburgatto

1. O experimento de Joule e a Primeira Lei da termodinâmica

Por volta de 1840, James Prescott Joule (1818 – 1889) demonstrou através de um experimento a relação entre calor e energia mecânica.

A figura abaixo representa o aparato utilizado por Joule. Basicamente, ele determinou a quantidade de trabalho necessário para elevar a temperatura de uma libra de água em um grau Fahrenheit.

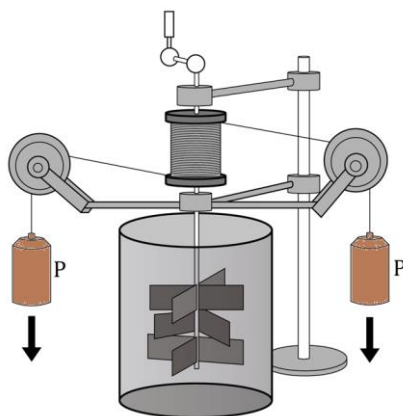


Figura 1: Desenho esquemático do experimento de Joule.

Considerando o recipiente com água (C) um sistema termicamente isolado, o dispositivo converte a energia potencial dos pesos em trabalho realizado sobre a água pelas pás. Trazendo para as unidades modernas e utilizando valores atuais, Joule descobriu que precisa de aproximadamente $4,18 J$ para aumentar a temperatura de 1 grama de água em $1^\circ C$. Essa conclusão de que $4,18 J$ de energia mecânica são equivalentes a $1 cal$ de calor é denominada de **equivalente mecânico do calor**.

De um modo geral, a termodinâmica estuda a conversão de energia não térmica (normalmente mecânica ou elétrica) para energia térmica e vice-versa.

1.1. A energia interna de um gás ideal

A energia interna de um sistema é a soma de várias energias existentes em suas partículas. Nesse cálculo, são levados em consideração as energias cinéticas de translação, potencial de agregação, de ligação, nuclear, cinética de rotação, em síntese todas as energias existentes em suas moléculas.

Note que apenas uma parte dessa energia é térmica (cinética de translação e potencial de agregação). Dessa forma, quando fornecemos ou retiramos energia térmica de um sistema, provocamos uma variação de sua energia térmica. Em termodinâmica utilizamos essa variação de energia interna.

Para um gás ideal, vimos que a energia cinética de translação K das moléculas em um gás ideal depende de sua temperatura absoluta de acordo com a equação:

$$K = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

Em que n é o número de mols do gás e R é a constante universal dos gases.

Na idealidade dos gases, consideramos que as partículas são esferas de dimensões desprezíveis, não ocorrendo energia de ligação, muito menos energia de agregação. Devido ao fato de as dimensões serem desprezíveis, a energia de rotação também pode ser desprezada.

Dessa forma, a energia interna se reduz apenas a energia de cinética de translação de suas partículas. Portanto, $E_{int} = K$ e:

$$E_{int} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

É comum utilizar a letra U para representar a energia interna de um gás ideal. Dessa forma, vemos que a energia interna dependerá apenas da temperatura do gás, e não de seu volume ou da pressão.

Caso as moléculas tiverem outros tipos de energia além da energia cinética de translação, por exemplo energia rotacional, a energia interna será maior do que $\frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$. Entretanto, pelo teorema da equipartição da energia, a energia média associada a qualquer grau de liberdade será $\frac{1}{2} \cdot R \cdot T$ por mol (ou $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$ por molécula). Observe que novamente a energia interna dependerá apenas da temperatura e não do volume ou da pressão.

Por outro lado, podemos pensar que a energia interna de um gás real precisa incluir outros tipos de energia, que dependa da pressão e do volume. De certa forma, podemos supor que neles as moléculas vizinhas de gás exerçam forças atrativas umas sobre as outras.

Portanto, é necessário um trabalho para aumentar a separação entre as moléculas. Dessa forma, caso a distância média entre as moléculas aumentar, a energia potencial associada à atração molecular também irá aumentar. Portanto, a energia interna do gás dependerá do volume, além de sua temperatura.

Para resolver esse impasse sobre a energia interna do gás depender ou não do volume, Joule realizou um experimento simples, mas interessante, utilizando um dispositivo semelhante ao da figura abaixo:

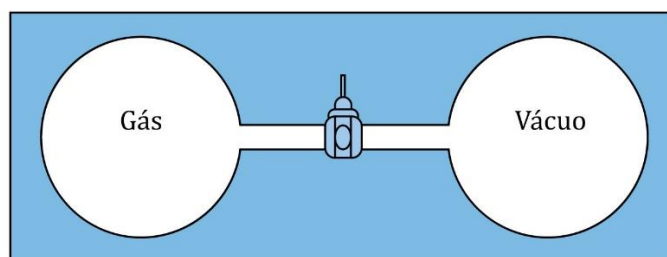


Figura 2: Expansão livre de um gás. Ao abrir a válvula, o gás se expande rapidamente para dentro da câmara de vácuo. Nesse experimento, nenhum trabalho é realizado sobre o gás e o sistema está todo termicamente isolado. Assim, as energias internas inicial e final do gás são iguais.

Inicialmente, o compartimento a esquerda contém um gás e o da direita está evacuado. A válvula na conexão está fechada. Todo o sistema está termicamente isolado da vizinha por paredes rígidas, portanto, nenhuma energia pode ser transferida para fora ou entrar no sistema e nenhuma energia pode ser transferida por trabalho realizado sobre o gás ou por ele.

Ao abrir a válvula, o gás rapidamente entra na câmara evacuada. Chamamos esse processo de **expansão livre de Joule**. O gás atinge o equilíbrio térmico com ele mesmo. Como nenhum trabalho foi realizado sobre o gás e nenhum calor foi transferido para ele, a energia interna do gás deve ser igual à energia interna inicial.

Se considerarmos que as moléculas do gás exercem forças atrativas umas sobre as outras, então a energia potencial associada a estas forças aumentará quando o volume crescer. Pelo fato da energia se conservar, então a energia cinética de translação diminuirá, resultando em uma diminuição na temperatura do gás.

Contudo, quando Joule fez essa experiência, ele obteve que a temperatura final era igual à temperatura inicial. Posteriormente, experimentos confirmaram estes resultados para gases com massa específica pequena.

Com esse resultado, vemos que para um gás com massa específica pequena (próximo da idealidade de um gás) a temperatura depende apenas da energia interna, ou, como é comum, a energia interna depende apenas da temperatura.

1.2. Trabalho e o diagrama $P - V$ para um gás

Na prática, em muitos motores o gás realiza trabalho expandindo-se contra um pistão móvel. Por exemplo, no motor a gasolina de um automóvel, uma mistura de vapor de gasolina e ar sofre ignição e entra em combustão.

Considere um gás ideal dentro de um cilindro com um pistão bem ajustado, suposto não haver atrito, como na figura abaixo:

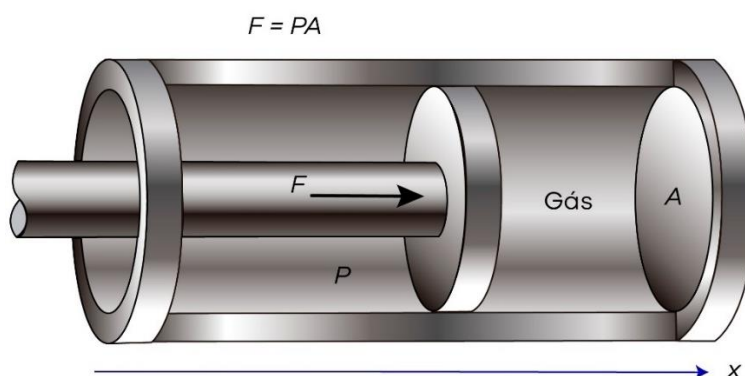


Figura 3: Pistão móvel termicamente isolado com gás confinado. Quando o gás se move uma distância dx , o volume do gás varia de $dV = A dx$. Dessa forma, o trabalho realizado pelo gás é de $P \cdot A \cdot dx = P \cdot dV$, em que P é a pressão externa.

Quando o pistão se move, o volume do gás varia. A temperatura ou a pressão, ou ambos, podem variar também, já que as três variáveis de estados estão relacionados pela equação de estado $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$.

Ao mover repentinamente o pistão para comprimir o gás, inicialmente a pressão será maior nas proximidades do pistão do que longe dele. Com isso, após certo tempo, o gás irá atingir novos valores de temperatura e pressão quando atingir o equilíbrio.

Antes que o equilíbrio seja restabelecido no gás, não se pode determinar as variáveis macroscópicas (T , P ou E_{int}).

Contudo, quando movemos o pistão bem lentamente, em pequenas etapas, de tal forma que permitimos o restabelecimento do equilíbrio a cada etapa, podemos comprimir ou expandir um gás sem que ele esteja distante de um estado de equilíbrio. Chamamos esse tipo de mecanismo de **processo quase-estático**, pois nele o gás passa por uma série de estados de equilíbrio.

Atenção! Nesse tipo de processo a pressão do gás é praticamente a pressão externa, a diferença é apenas de um infinitesimal de pressão (dP). Por isso, podemos considerar que em um processo quase-estático a pressão do gás é igual a pressão externa.

Dessa forma, considere que um gás se expande quase-estaticamente. A intensidade da força F exercida pelo gás sobre o pistão é $F = P \cdot A$, em que P é a pressão do gás e A é a área do pistão.

Assim, se o pistão deslocar uma pequena distância dx , o trabalho realizado pelo gás sobre o pistão é:

$$d\tau_{\text{pelo gás}} = F_x \cdot dx = P \cdot A \cdot dx \therefore d\tau_{\text{pelo gás}} = P \cdot dV$$

Em que $dV = A \cdot dx$ é o aumento do volume do gás. Observe que no sentido oposto, o pistão exerce uma força de magnitude $P \cdot A$ sobre o gás, durante a expansão. Sendo assim, podemos escrever que o trabalho realizado pelo pistão sobre o gás é exatamente o oposto do trabalho realizado pelo gás:

$$d\tau_{\text{sobre o gás}} = -d\tau_{\text{pelo gás}} = -P \cdot dV$$

Note que:

- Em uma expansão: $dV > 0 \Rightarrow d\tau_{\text{sobre o gás}} < 0$, isto é, o gás realiza trabalho sobre o pistão.
- Em uma compressão: $dV < 0 \Rightarrow d\tau_{\text{sobre o gás}} > 0$, isto é, o trabalho é realizado sobre o gás.

Se um gás sofre uma compressão ou uma expansão durante um processo, do volume V_i para o volume V_f , então o trabalho realizado sobre o gás é:

$$\tau_{\text{sobre o gás}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Dessa forma, para conhecer o trabalho em processo é necessário conhecer como varia a pressão durante a expansão ou compressão. Para isso, é muito utilizado um diagrama de pressão versus volume, especificando em cada ponto do diagrama o estado do gás. Com isso, em um gráfico $P \times V$, a área representa numericamente o módulo do trabalho:

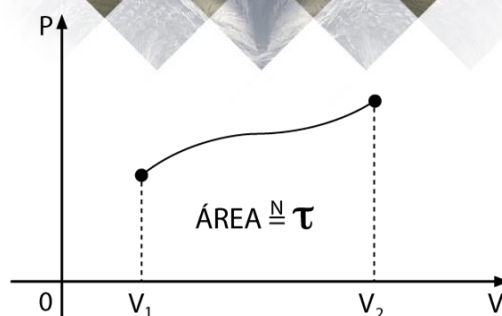


Figura 4: Gráfico da pressão pelo volume, em que a área sob a curva é numericamente igual ao trabalho do gás.

Após calcular a área do gráfico, devemos observar se o processo é uma expansão ou uma compressão e colocar o sinal do trabalho de acordo com nossa convenção.

Observação: quando o processo não é quase-estático, dizemos que ele é um **processo espontâneo** e, nesse caso, o trabalho sobre o gás é calculado utilizando a pressão externa:

$$w_{sobre} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

1.3. A primeira Lei da Termodinâmica

Vamos voltar ao experimento de Joule e considerar que as paredes do recipiente são feitas de paredes condutoras. Com isso, o trabalho necessário para variar a temperatura do sistema depende de quanto calor é absorvido ou liberado pelo sistema por condução através das paredes.

Contudo, ao somar o trabalho realizado sobre o sistema com o calor efetivo absorvido pelo sistema, sempre teremos o mesmo resultado, para uma dada variação de temperatura. Ou seja, a soma da transferência de calor para o sistema com o trabalho realizado sobre o sistema é igual à variação da energia interna do sistema.

Esse resultado é proveniente da conservação da energia e é chamado de Primeira Lei da Termodinâmica.

Considere τ_{sobre} o trabalho realizado pela vizinhança sobre o sistema. Se o pistão comprime o gás, então a vizinhança realiza trabalho sobre o gás e $\tau_{sobre} > 0$. Além disso, seja Q_{entra} a transferência de calor para o sistema. Caso o calor seja transferido para o sistema, então $Q_{entra} > 0$; se o calor é retirado do sistema, então $Q_{entra} < 0$.

Utilizando essas convenções e representando a energia interna por E_{int} ou U , a primeira lei da termodinâmica é escrita como:

$$\Delta E_{int} = Q_{entra} + \tau_{sobre}$$

Em outras palavras, dizemos que:

A variação da energia interna de um sistema (ΔE_{int} ou ΔU) é igual ao calor transferido para o sistema (Q_{entra}) mais o trabalho realizado sobre o sistema (τ_{sobre}).

A primeira lei é um princípio de conservação de energia, uma contabilização energética de ganhos e perdas de um sistema.

ESCLARECENDO!

**1)**

Em um processo termodinâmico, um gás perfeito se expande realizando um trabalho de 50 J , quando recebe 200 J de uma fonte de calor. Calcule a variação de energia interna sofrida pelo gás.

Comentários:

O calor é transferido para o sistema, portanto ele será positivo e o trabalho mencionado pelo enunciado é o trabalho realizado pelo gás, então, o trabalho sobre o gás é de -50 J . Pela primeira lei temos:

$$\Delta U = Q_{\text{entra}} + \tau_{\text{sobre}} \Rightarrow \Delta U = 200 + (-50) \therefore \boxed{\Delta U = 150\text{ J}}$$

2) (IME - 1996)

Um corpo recebe 40 joules de calor de um outro corpo e rejeita 10 joules para o ambiente. Simultaneamente, o corpo realiza um trabalho de 200 joules . Baseado na Primeira Lei da Termodinâmica, estabeleça o que acontece com a temperatura do corpo em estudo.

Comentários:

O corpo realiza um trabalho de 200 joules , logo, o trabalho sobre ele é de -200 J . Além disso, o calor que entra no sistema é o saldo daquilo que ele recebe com aquilo que ele rejeita, ou seja, $Q_{\text{entra}} = 40 - 10 = 30\text{ J}$. Pela Primeira Lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q_{\text{entra}} + \tau_{\text{sobre}} \Rightarrow \Delta U = 30 + (-200) = -170\text{ J}$$

Com esse resultado, vemos que a energia interna reduziu, portanto, a temperatura interna diminui.

1.4. Primeira Lei Aplicada às transformações isobárica e isocórica de um gás ideal

1.4.1. Transformação isobárica

Seja n o número de mols de uma certa quantidade de um gás perfeito que é aquecida sob pressão constante. Podemos representar esse processo pelo seguinte esquema:

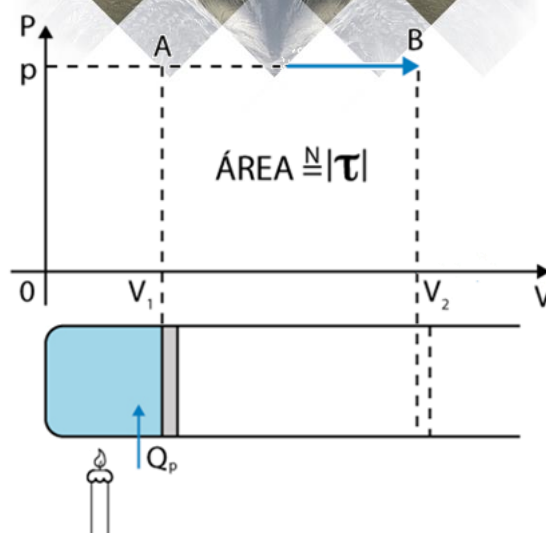


Figura 5: Diagrama P-V para uma expansão isobárica.

Dessa forma, aplicando nossa definição de trabalho, temos que:

$$\tau_{sobre} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -P \cdot \int_{V_i}^{V_f} dV = -P \cdot (V_f - V_i)$$

$$\boxed{\tau_{sobre} = -P \cdot \Delta V}$$

Utilizando a equação de Clapeyron nos estados A e B, temos que:

$$\begin{cases} P \cdot V_A = n \cdot R \cdot T_A \\ P \cdot V_B = n \cdot R \cdot T_B \end{cases} \Rightarrow P \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$$

Então, podemos escrever o trabalho sobre o gás da seguinte maneira:

$$\boxed{\tau_{sobre} = -n \cdot R \cdot \Delta T}$$

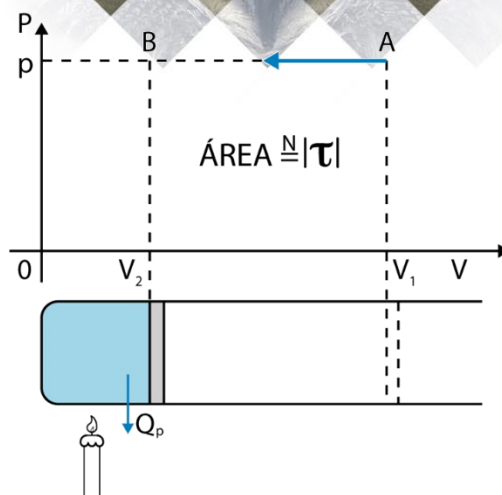
Por outro lado, a quantidade de calor recebida pelo gás pode ser expressão em função do seu calor específico c_p ou da capacidade calorífica C_p , sob pressão constante, de acordo com as expressões:

$$Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T \text{ ou } Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Note que nesse caso ocorre um aumento de temperatura ($V_B > V_A \Rightarrow T_B > T_A$), portanto, a variação da energia interna é positiva. De acordo com a primeira lei, $\Delta E_{int} = (Q_{entra})_p + \tau_{sobre}$, como o trabalho sobre o gás é negativo e a energia interna aumentou, concluímos que a quantidade de calor recebida é maior que o trabalho realizado sobre o gás ($|(Q_{entra})_p| > |\tau_{sobre}|$).

Em contrapartida, se n mols de um gás sofrer uma compressão isobárica, isto é, reduzirá o volume do sistema, então teremos que o trabalho sobre o gás é positivo ($\tau_{sobre} > 0$).

Graficamente, podemos representar da seguinte forma:

Figura 6: Diagrama P - V para uma compressão isobárica.

Nesse caso, pela equação de Clapeyron vemos que $V_B < V_A \Rightarrow T_B < T_A$, ou seja, $\Delta T < 0$. Portanto, a variação de energia interna é negativa ($\Delta E_{int} < 0$). Logo, pela primeira lei temos:

$$\Delta E_{int} = (Q_{entra})_P + \tau_{sobre}$$

$$(Q_{entra})_P = \Delta E_{int} + (-\tau_{sobre})$$

$$(Q_{entra})_P = \text{negativo} + \text{negativo}$$

Logo, concluímos que o gás irá perder calor. Em módulo, temos que:

$$|(Q_{entra})_P| > |\tau_{sobre}|$$

De um modo geral, podemos dizer que na transformação isobárica, expansão ou contração, de uma certa quantidade de um gás perfeito, o módulo da quantidade de calor trocado é sempre maior que o módulo do trabalho realizado.

1.4.2. Transformação isocórica

Dada uma certa quantidade de um gás perfeito sendo aquecida a volume constante. A temperatura aumentará de T_A para T_B , logo a pressão também aumentará ($P_B > P_A$).

Como não há variação de volume ($dV = 0$), o gás não sofre trabalho. Portanto:

$$\tau_{sobre} = 0$$

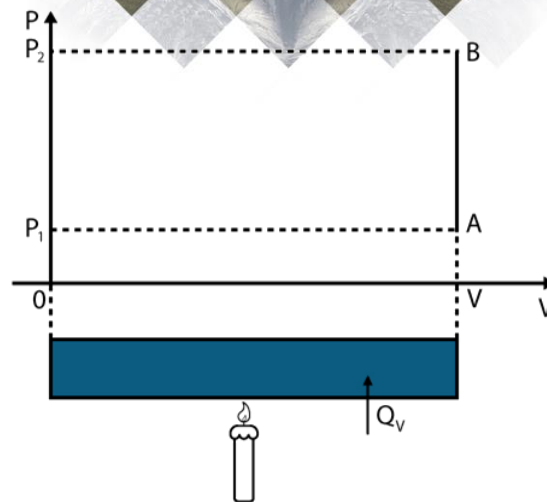


Figura 7: Aquecimento isocórico, isto é, calor trocado a volume constante.

Dado que o calor específico c_V e a capacidade calorífica C_V a volume constante, a quantidade de calor Q_V que o gás recebe ao sofrer a variação de temperatura ΔT pode ser escrita por:

$$Q_V = m \cdot c_V \cdot \Delta T \text{ ou } Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, teremos:

$$\Delta E_{int} = Q_{entra} + \tau_{sobre}$$

$$\Delta E_{int} = Q_{entra} = Q_V$$

Nesse resultado, consideramos um **aquecimento isocórico** de uma massa gasosa, portanto, $Q_V > 0 \Rightarrow \Delta E_{int} > 0$, conforme o esperado, já que ao aquecer estamos aumentando a temperatura do gás ($\Delta T = T_B - T_A > 0$).

Para o caso de um resfriamento isocórico, ou seja, retiramos calor do nosso sistema, teremos que $Q_V < 0$. Portanto, a variação da energia interna será negativa ($\Delta E_{inte} < 0$). Como esperado, a temperatura diminuiria ($\Delta T < 0 \Rightarrow T_B < T_A$).

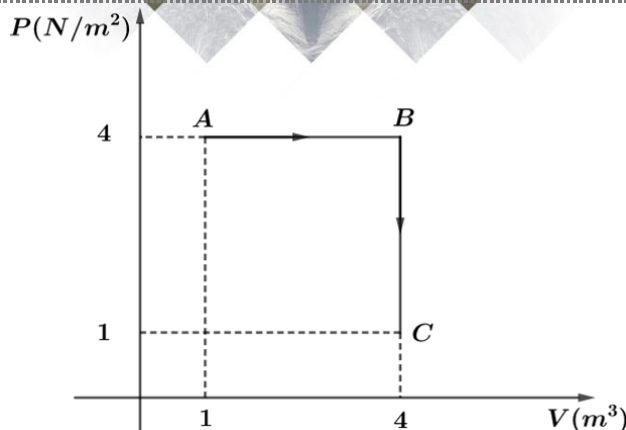
Podemos concluir que em uma transformação isocórica (aquecimento ou resfriamento), a variação de energia interna sofrida pelo gás ideal é sempre igual ao calor trocado.

ESCLARECENDO!



3)

O gráfico da figura representa uma transformação reversível sofrida por uma determinada massa de gás perfeito.



- a) qual a variação da temperatura do gás entre o estado inicial A e o estado final C?
b) qual a quantidade de calor, em joules, recebida pelo gás na transformação ABC?

Comentários:

a) utilizando a Lei Geral dos Gases, temos que:

$$\frac{P_A \cdot V_A}{T_A} = \frac{P_C \cdot V_C}{T_C} \Rightarrow \frac{4 \cdot 1}{T_A} = \frac{1 \cdot 4}{T_C} \Rightarrow T_C = T_A \Rightarrow \boxed{\Delta T = 0}$$

b) pela primeira lei, $\Delta E_{int} = Q_{entra} + \tau_{sobre}$, como a temperatura de C é igual a de A, a variação de energia interna é zero ($(\Delta E_{int})_{AC} = 0$). Portanto, o calor recebido é igual a menos o trabalho sobre o gás:

$$Q_{entra} = -\tau_{sobre} = -(\tau_{A \rightarrow B} + \tau_{B \rightarrow C})$$

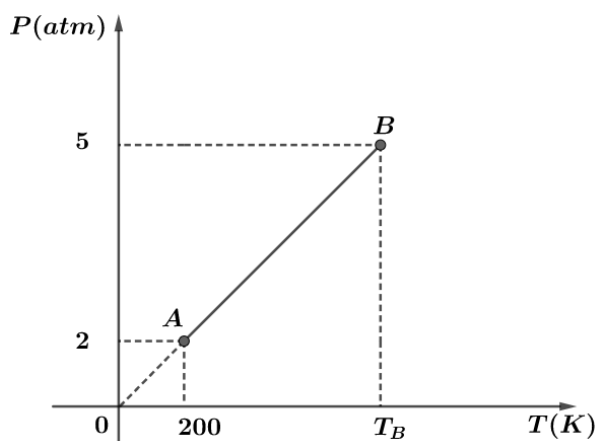
Repare que no trecho BC, temos uma isocórica, ou seja, $\tau_{B \rightarrow C} = 0$. Portanto:

$$Q_{entra} = -\tau_{A \rightarrow B} = -(-P \cdot \Delta V) = P \cdot \Delta V$$

$$Q_{entra} = 4 \cdot (4 - 1) \Rightarrow \boxed{Q_{entra} = 12 \text{ J}}$$

4)

Um gás, constituído por 5 mols de moléculas, sofre uma transformação de acordo com o gráfico $p = f(t)$ da figura abaixo.



Sendo o calor molar a volume constante do gás $C_V = 5 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, determine:

- a) o tipo de transformação sofrida pelo gás.
b) o calor e a variação da energia interna sofrida pelo gás nessa transformação.

Comentários:

a) pela equação de Clapeyron, podemos analisar como a pressão pode variar com a temperatura para um gás perfeito:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \left(\frac{n \cdot R}{V} \right) \cdot T \Rightarrow P(T) = \left(\frac{n \cdot R}{V} \right) \cdot T$$

Se o termo $\frac{n \cdot R}{V}$ for constante, o gráfico de $P \times T$ será uma reta, como mostra o gráfico. Como n e R não se alteram nesse processo, então V permanece constante. Portanto, trata-se de uma transformação isocórica.

b) como sabemos, em uma transformação isocórica $\Delta E_{int} = Q_V$. Logo:

$$Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T = 5 \cdot 5 \cdot (T_B - 200)$$

Assim, precisamos saber qual é a temperatura em B. Para isso, basta utilizar a Lei de Charles:

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \Rightarrow \frac{2}{200} = \frac{5}{T_B} \Rightarrow \boxed{T_B = 500 \text{ K}}$$

Logo:

$$Q_V = 25 \cdot (500 - 200) \Rightarrow \boxed{Q_V = 7500 \text{ cal}} \Rightarrow \boxed{\Delta E_{int} = 7500 \text{ cal}}$$

1.5. A primeira lei aplicada à transformação isotérmica de um gás ideal

Considere n mols de moléculas de um gás perfeito sofrendo um processo isotérmico como esquematizado na figura abaixo:

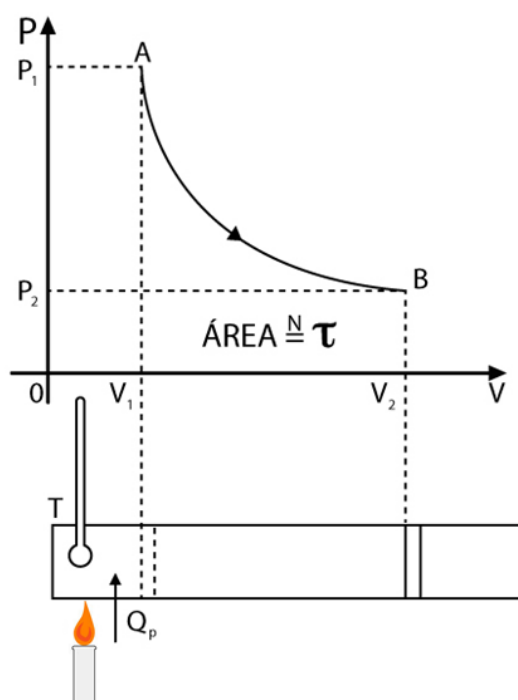


Figura 8: Gás realizando uma expansão a temperatura constante.

O termômetro T ajuda a monitorar o fato de a temperatura ser constante. Note que embora a temperatura não se altere, o gás está trocando energia com o meio ambiente, na forma de calor Q e na forma de trabalho τ .

Pela definição do trabalho sobre o gás e utilizando a equação de Clapeyron, temos:

$$\tau_{sobre} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \right) dV = -(n \cdot R \cdot T) \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = -(n \cdot R \cdot T) (\ln V_f - \ln V_i)$$

$$\tau_{sobre} = -(n \cdot R \cdot T) \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Como $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T$, concluímos que:

$$\tau_{sobre} = -(n \cdot R \cdot T) \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{ou} \quad \tau_{sobre} = -P_1 \cdot V_1 \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{ou} \quad \tau_{sobre} = -P_2 \cdot V_2 \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Devido ao fato de a temperatura do gás ideal permanecer constantes, a energia interna também permanecerá. Portanto:

$$\Delta E_{int} = 0 \Rightarrow Q_{entra} = -\tau_{sobre} = \tau_{pelo \text{ gás}}$$

Na expansão isotérmica, à medida que o gás recebe calor da fonte, ele deve expandir-se a fim de realizar um trabalho igual ao calor recebido, de tal forma que a sua energia interna (e, portanto, sua temperatura) permaneça inalterada.

Da mesma forma que fizemos para a expansão isotérmica, podemos fazer as mesmas conclusões para contração isotérmica, como mostrada na figura abaixo:

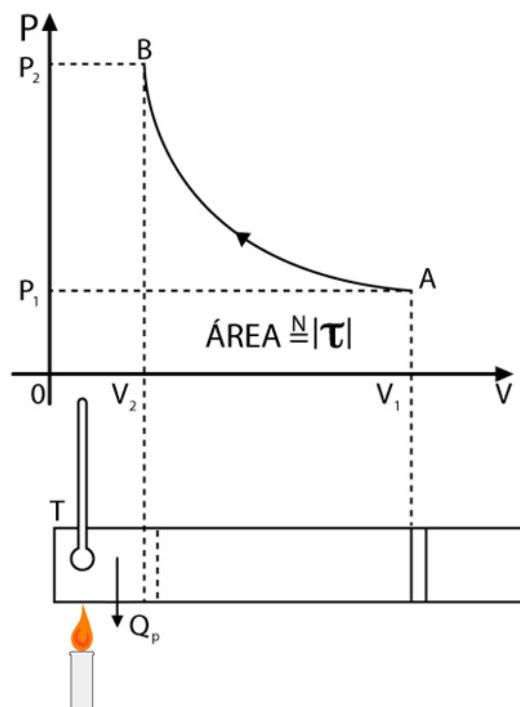


Figura 9: Gás se contraindo a temperatura constante.

Podemos concluir então que em uma transformação isotérmica (expansão ou contração), a quantidade de calor trocada pelo gás perfeito com o meio externo é igual ao trabalho realizado pelo gás, já que a variação da energia interna é nula.

1.6. A lei de Joule dos gases perfeitos

Como vimos, em um gás ideal a energia interna é função exclusiva da temperatura. Dizemos que E_{int} é uma função do estado do sistema, bem como P , V e T também são.

Considere um gás perfeito que esteja no estado inicial (P_i, V_i) . A temperatura T_i pode ser determinada pela equação de estado, $P_i \cdot V_i = n \cdot R \cdot T_i$. Assim, a energia interna também depende apenas do estado do gás, que é determinado por quaisquer duas variáveis de estado.

Note que se o gás retornar ao estado original (P_i, V_i) , a temperatura e a energia interna devem ter valores iguais aos originais. Dizemos nesse caso que a variação de temperatura e a variação de energia interna são nulas.

Dizemos então que:

.....
A variação de energia interna de um gás ideal depende exclusivamente dos estados inicial e final, ou seja, não depende do tipo de transformação que ocorreu entre os estados.
.....

Por outro lado, o calor e o trabalho não são funções do estado do sistema. O calor é uma medida de energia que é transferida de um sistema para outro em razão de uma diferença de temperatura (ou mudança de estado).

Já o trabalho é uma medida da energia que é transferida de um sistema para outro devido a uma aplicação de uma força exercida por um sistema sobre o outro sofre um deslocamento com uma componente que é paralela à força ($d\tau = F \cdot dx$).

Se tomarmos pequenas quantidades de calor absorvido, de trabalho realizado ou de variações de energia interna, é comum escrevermos a Primeira Lei da Termodinâmica na forma infinitesimal:

$$dE_{int} = dQ_{entra} + d\tau_{sobre}$$

Nessa equação, dE_{int} é chamada de diferencial da função energia interna. No entanto, nem dQ_{entra} nem $d\tau_{sobre}$ são diferenciais de uma função. Na verdade, dQ_{entra} apenas representa uma pequena quantidade de energia transferida para ou pelo sistema e $d\tau_{sobre}$ representa uma pequena quantidade de energia transferida para ou pelo sistema. Nos primeiros anos de ITA ou de IME, vocês verão a rigor como escrever essas equações de acordo com a definição do Cálculo.

Uma vez que a energia interna de um gás ideal é função de estado, podemos tomar qualquer processo entre dois pontos para calcular E_{int} .

Vamos pegar um processo de A para B composto de uma isoterma e uma isocórica, como representado no eixo abaixo:

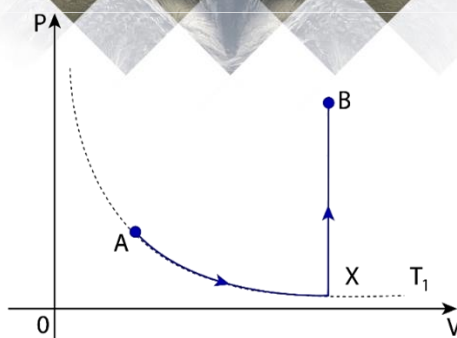


Figura 10: Cálculo da variação da energia interna, mostrando que ela é função de estado.

Considerando o estado intermediário X , a transformação AX é uma isotérmica, logo, $(\Delta E_{int})_{A \rightarrow X} = 0$.

Na transformação isocórica XB , sabemos pela primeira lei que $(\Delta E_{int})_{X \rightarrow B} = Q_V$, já que o trabalho é nulo na isocórica.

Dessa forma, a variação de energia interna em todo processo AXB é expressa por:

$$(\Delta E_{int})_{A \rightarrow X \rightarrow B} = (\Delta E_{int})_{A \rightarrow X} + (\Delta E_{int})_{X \rightarrow B}$$

$$(\Delta E_{int})_{A \rightarrow X \rightarrow B} = 0 + Q_V$$

$$\boxed{(\Delta E_{int})_{A \rightarrow X \rightarrow B} = Q_V}$$

Esse resultado mostra que ao pegarmos um processo composto de uma isoterma e uma isocórica, o resultado encontrado só depende dos estados inicial e final.

Repare que se conhecermos o número de mols n do gás, o calor molar e a diferença de temperatura entre A e B ($\Delta T = T_B - T_A$), então podemos expressar a variação da energia interna como:

$$\boxed{\Delta E_{int} = Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T}$$

1.7. A capacidade térmica dos gases

É muito importante a determinação da capacidade térmica de uma substância, pois ela fornece informações sobre sua energia interna, que está associada à sua estrutura molecular.

Quando a substância se expande ao ser aquecida, a capacidade térmica à pressão constante C_P é maior do que a capacidade térmica a volume constante C_V . Se o calor é absorvido por uma substância, mantendo a pressão constante, então a substância se expande e realiza trabalho positivo sobre a vizinhança. Podemos representar esse processo pelo seguinte esquema:

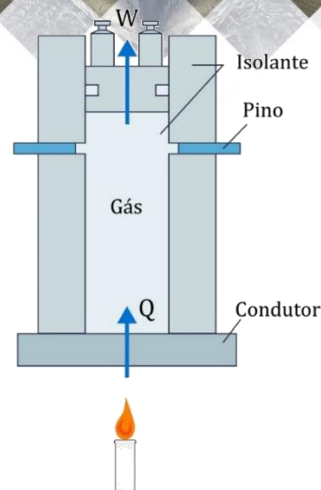


Figura 11: Calor absorvido à pressão constante. Com isso, o gás se expande, realizando trabalho sobre o pistão.

Por isso, é necessário fornecer mais calor para se obter uma dada variação de temperatura à pressão constante do que para se obter a mesma variação de temperatura à volume constante. Geralmente, para sólidos e líquidos a expansão é desprezível e, assim, para eles $C_p \approx C_v$.

Entretanto, quando um gás é aquecido a pressão constante, ele se expande rapidamente e realiza uma quantidade significativa de trabalho, tornando $C_p - C_v$ não desprezível.

Considere um gás que absorve calor a volume constante, não realizando trabalho, como na figura abaixo:

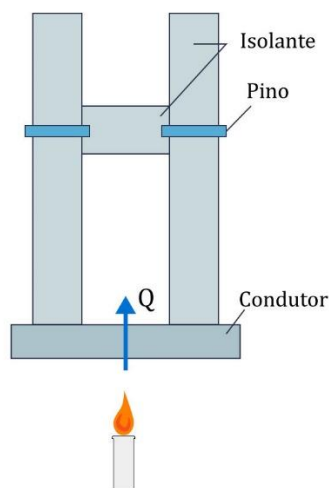


Figura 12: Para que o volume permaneça constante, foram colocados pinos para travar o deslocamento do pistão. Com isso, garantimos que o calor absorvido está a volume constante e que nenhum trabalho é realizado. Portanto, todo calor é transformado em energia interna do gás.

Dessa forma, aumentamos a energia interna do gás, já que $\Delta E_{int} = Q_v$. Ou ainda:

$$\boxed{\Delta E_{int} = Q_v = C_v \cdot \Delta T} \text{ eq 1}$$

Em que C_v é a capacidade térmica a volume constante. Se tomarmos o limite quando ΔT tende a zero, temos que:

$$dE_{int} = C_V dT \therefore C_V = \frac{dE_{int}}{dT} \text{ eq 2}$$

Esse resultado nos mostra que a capacidade térmica a volume constante é a taxa de variação da energia interna com a temperatura. Dado que E_{int} e T são funções de estado, as equações 1 e 2 valem para qualquer processo.

Podemos definir que a quantidade de calor transferido para o gás à pressão constante é dada por:

$$Q_P = C_P \cdot \Delta T$$

Em que C_P é a capacidade térmica a pressão constante. De acordo com a primeira lei da termodinâmica, podemos escrever que em uma transformação a pressão constante temos as relações:

$$\Delta E_{int} = Q_P + \tau_{Sobre} \Rightarrow Q_V = Q_P - P \cdot \Delta V \Rightarrow C_V \cdot \Delta T = C_P \cdot \Delta T - P \cdot \Delta V$$

Mas, pela equação de Clapeyron, podemos escrever que:

$$P \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$$

Portanto:

$$C_V \cdot \Delta T = C_P \cdot \Delta T - n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$C_P = C_V + n \cdot R \text{ eq 3}$$

Esse resultado é conhecido como relação de Mayer e ele mostra que para um gás ideal, a capacidade térmica à pressão constante é maior do que a capacidade térmica a volume constante pela quantidade $n \cdot R$.

Se dividirmos por n a equação 3, temos as capacidades molares. Então:

$$\frac{C_P}{n} = \frac{C_V}{n} + R \Rightarrow C'_P = C'_V + R$$

Observe na tabela que a previsão para gás ideal, $C'_P = C'_V + R$, funciona muito bem para todos os gases.

Capacidades térmicas molares de vários gases a 25° C, em J/mol · K					
Gás	C'_P	C'_V	C'_V/R	$C'_P - C'_V$	$(C'_P - C'_V)/R$
Monoatômico					
He	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Ne	20,79	12,68	1,52	8,11	0,98
Ar	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Kr	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Xe	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Diatômico					
N ₂	29,12	20,80	2,50	8,32	1,00
H ₂	28,82	20,44	2,46	8,38	1,01
O ₂	29,37	20,98	2,52	8,39	1,01

CO	29,04	20,74	2,49	8,30	1,00
Poliatômico					
CO_2	36,62	28,17	3,39	8,45	1,02
N_2O	36,90	28,39	3,41	8,51	1,02
H_2S	36,12	27,36	3,29	8,76	1,05

Note também que a tabela mostra que C'_V é, aproximadamente, $1,5R$ para todos os gases monoatômicos, $2,5R$ para os diatômicos e mais de $2,5R$ para gases constituídos de moléculas mais complexas.

Esse resultado pode ser entendido de acordo com a teoria cinética dos gases. Se a energia interna de um gás monoatômico ideal é apenas a energia cinética de translação, temos que:

$$E_{int} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

Da definição, de capacidade térmica a volume constante, vem:

$$C_V = \frac{dE_{int}}{dT} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R$$

Portanto:

$$\boxed{C'_V = \frac{3}{2}R} \text{ (gás monoatômico ideal)}$$

Consequentemente:

$$C'_P = C'_V + R \Rightarrow C'_P = \frac{3}{2}R + R \Rightarrow \boxed{C'_P = \frac{5}{2}R}$$

Note ainda que a tabela possui boa conformidade com as previsões para gases monoatômicos, mas para os outros gases (diatômicos ou poliatômicos) as capacidades térmicas são maiores.

Pelo teorema da equipartição, vimos que a energia interna de um gás constituído de moléculas diatômicos ou mais complexas é maior do que $\frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$, pois nessas moléculas existem outros tipos de energia, como energia de rotação ou de vibração, além da energia cinética de translação.

1.7.1. Capacidades térmicas e o teorema da equipartição

Como vimos, pelo teorema da equipartição a energia interna de n mols de um gás devem ser igual a $\frac{1}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$ para cada grau de liberdade das moléculas do gás. Portanto, a capacidade térmica a volume constante de um gás deve ser $\frac{1}{2}nR$ vezes o número de graus de liberdade das moléculas.

Pela tabela das capacidades térmicas molares, notamos que os gases diatômicos nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e monóxido de carbono têm capacidades térmicas molares a volume constante de aproximadamente $\frac{5}{2}R$. Diante disso, dizemos que as moléculas diatômicas possuem cinco graus de liberdade.

Por volta de 1880, Rudolf Clausius presumiu que em moléculas diatômicas deveriam ter dois graus de liberdade adicionais. Hoje, sabemos que esses dois graus de liberdade, além dos três de translação, estão associados com a rotação em torno dos dois eixos, x' e y' , perpendiculares à linha que une os átomos, como mostra a figura abaixo:

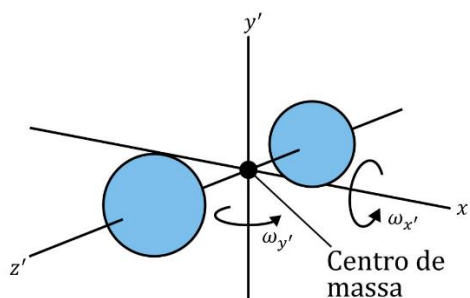


Figura 13: Modelo de haltere rígido para uma molécula diatômica, como por exemplo o CO.

Sendo assim, escrevemos a energia cinética de uma molécula diatômica como:

$$K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_{x'}\omega_{x'}^2 + \frac{1}{2}I_{y'}\omega_{y'}^2$$

Em que $\frac{1}{2}I_{x'}\omega_{x'}^2 + \frac{1}{2}I_{y'}\omega_{y'}^2$ representa a energia cinética de rotação, em que $I_{x'}$ é o momento de inércia em relação ao eixo x' e $\omega_{x'}$ a velocidade angular em relação ao eixo x' (o mesmo vale para $I_{y'}$ e $\omega_{y'}$).

Assim, a energia interna total para n mols desse gás é:

$$E_{int} = 5 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \right) = \frac{5}{2}n \cdot R \cdot T$$

Em que a capacidade térmica a volume constante é:

$$C_V = \frac{5}{2}nR$$

Note que foi desconsiderado que os gases diatômicos giram em torno da linha que une os dois átomos. Caso eles girassem, haveria seis graus de liberdade e C_V deveria ser $6 \left(\frac{1}{2}nR \right) = 3nR$, o que não está em conformidade com os resultados experimentais.

No item 1.7.3 veremos as falhas no teorema da equipartição e como podemos explicar essas diferenças de resultados.



5)

Considere uma amostra de gás oxigênio de 4 mols a uma pressão inicial de 2 atm, que é aquecida de 10 °C para 110 °C. Suponha válido o modelo de gás ideal para o sistema, determine:

- a) a quantidade de calor transferido para a amostra, considerando mantido o volume constante durante o aquecimento.
- b) a quantidade de calor transferido para a amostra, considerando mantida a pressão constante.
- c) determine o trabalho que o gás realiza, para o item b).

Comentários:

- a) a quantidade de calor a volume constante pode ser expressa por:

$$Q_V = C_V \Delta T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = 110 - 10 = 100 \text{ } ^\circ\text{C} = 100 \text{ K}$$

$$Q_V = \frac{5}{2} \cdot (4 \text{ mol}) \cdot \left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (100 \text{ K})$$

$$\boxed{Q_V = 8314 \text{ J}}$$

- b) para o caso da pressão constante, temos que:

$$C_P = C_V + nR = \frac{5}{2}nR + nR = \frac{7}{2}nR$$

$$Q_P = C_P \Delta T = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$Q_P = \frac{7}{2} \cdot (4 \text{ mol}) \cdot \left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (100 \text{ K})$$

$$\boxed{Q_P = 11639,6 \text{ J}}$$

- c) podemos determinar o trabalho pela primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta E_{int} = Q_{entra} + \tau_{sobre}$$

$$\tau_{sobre} = \Delta E_{int} - Q_{entra}$$

$$\tau_{sobre} = Q_V - Q_P = 8314 - 11639,6 = -3325,6 \text{ J}$$

$$\tau_{pelo \text{ gás}} = -\tau_{sobre} \Rightarrow \boxed{\tau_{pelo \text{ gás}} = 3325,6 \text{ J}}$$

1.7.2. A capacidade térmica dos sólidos

Vimos anteriormente que a maioria dos sólidos tem capacidades térmicas molares aproximadamente iguais a $3R = 24,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Este resultado é conhecido como **Lei de Dulong-Petit**.

Para compreender esta lei, podemos aplicar o teorema da equipartição ao simples modelo de um sólido, esquematizado na figura abaixo:

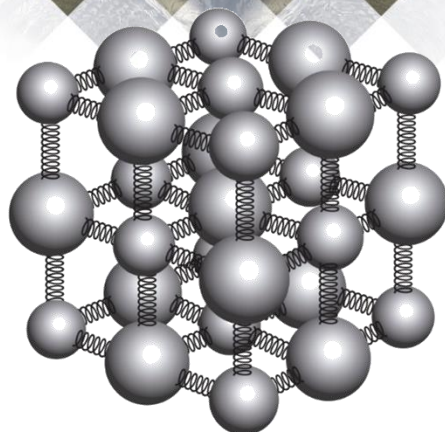


Figura 14: Modelo de um sólido com átomos ligados uns aos outros por molas. Neste caso, a energia interna da molécula é composta pela energia cinética e energia potencial de vibração.

No modelo da figura 14, o sólido possui um arranjo regular de átomos onde cada átomo tem sua posição fixa de equilíbrio e está conectado com os seus vizinhos por molas. Dessa forma, cada átomo pode vibrar nas direções x , y e z . Logo, a energia total de um átomo no sólido é:

$$E = E_{\text{cinética}} + E_{\text{elástica}}$$

$$E = \left(\frac{1}{2} m \cdot v_x^2 + \frac{1}{2} m \cdot v_y^2 + \frac{1}{2} m \cdot v_z^2 \right) + \left(\frac{1}{2} k_{ef} \cdot x^2 + \frac{1}{2} k_{ef} \cdot y^2 + \frac{1}{2} k_{ef} \cdot z^2 \right)$$

Em que k_{ef} é a constante de força efetiva das molas hipotéticas (molas imaginárias criadas para nosso modelo). Com isso, cada átomo possui seis graus de liberdade. De acordo com o teorema da equipartição, a energia interna de um mol deste sólido é:

$$E_{\text{int}} = 6 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \right) = 3 \cdot R \cdot T$$

Portanto, a capacidade térmica é igual a $3R$. Observação: a grafite é uma exceção a essa regra de Dulong-Petit, pois apresenta calor molar igual a $C'_{\text{graf}} = 2,6 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$.

1.7.3. Falha do Teorema da Equipartição

O teorema da equipartição foi um sucesso ao explicar as capacidades térmicas de gases e sólidos, mas apresentou algumas falhas. Por exemplo, caso uma molécula de um gás diatômico, figura 13, girasse em torno da linha que une os átomos, deveria haver mais um grau de liberdade para a molécula. De forma análoga, existiria uma energia vibracional ao longo da linha que une os átomos, já que a molécula seria não rígida. Dessa forma, teríamos mais 2 graus de liberdade, conferindo energia cinética e potencial de vibração.

Entretanto, quando medimos os valores das capacidades térmicas em laboratório, os gases diatômicos aparentemente não giram em torno da linha que une os átomos nem vibram.

Nesses casos, o teorema da equipartição não explica o fato de moléculas monoatômicas não girarem em torno de nenhum dos três possíveis eixos perpendiculares do espaço.

Além disso, na prática sabemos que as capacidades térmicas dependem da temperatura, discordando do que prevê o teorema da equipartição. O caso mais famoso é a dependência da capacidade térmica do H_2 com a temperatura, como mostrado no gráfico abaixo:

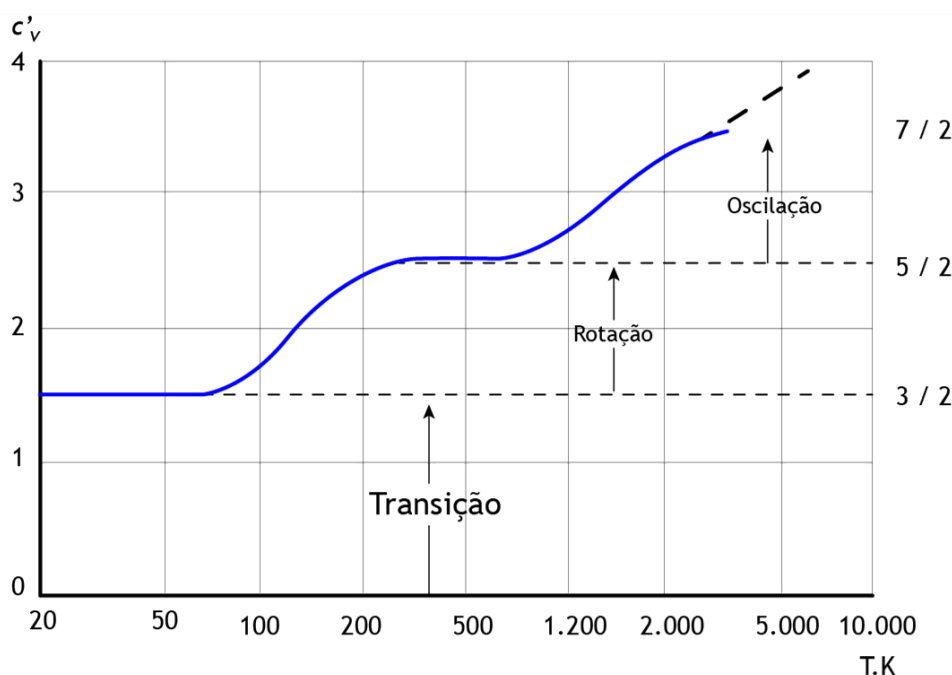


Figura 15: Variação da capacidade térmica molar do H_2 em função da temperatura. Nas regiões onde C'_V , a curva é meramente qualitativa. A título de curiosidade, 95% das moléculas de H_2 são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K.

Observe que no gráfico acima, para temperatura abaixo de, aproximadamente, 70 K , $C'_V = \frac{3}{2}R$ para o H_2 , ou seja, a molécula apresenta apenas energia cinética de translação (não rotacionam e não vibram).

Para temperaturas entre 250 K e 700 K , $C'_V = \frac{5}{2}R$. Esse valor corresponde as moléculas que possuem movimento de translação e de rotação, mas não de vibração. Por fim, para temperaturas acima de 700 K , as moléculas de H_2 começam a vibrar. Entretanto, elas se dissociam antes que o C'_V alcance o valor $\frac{7}{2}R$.

Além disso, o teorema da equipartição prevê um valor constante de $3R$ para a capacidade térmica dos sólidos. Experimentalmente, verifica-se que este resultado vale para a maioria dos sólidos a altas temperatura, mas não vale para temperaturas muito baixas.

A falha do teorema da equipartição está no fato da energia ser **quantizada**. Isto quer dizer que uma molécula pode ter apenas certos valores de energia interna, como esquematizado na figura abaixo:

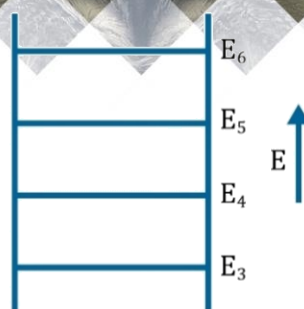


Figura 16: Diagrama de níveis de energia, mostrando que um sistema ligado pode ter certas energias discretas bem definidas.

Nesse modelo, uma molécula pode ganhar ou perder energia apenas se o pacote de energia (para ganhar ou para perder) conduza a outro nível permitido.

Dessa forma, dizemos que a energia que pode ser trocada entre moléculas de gás que colidem é da ordem de kT , energia térmica característica de uma molécula. Assim, a validade do teorema da equipartição depende do valor relativo entre kT e a diferença de níveis de energia permitidos.

Sendo assim, a condição para a validade do teorema da equipartição é:

.....
Se a diferença entre os níveis energéticos permitidos for grande em comparação a kT , então não poderá ocorrer transferência de energia através de colisões e o teorema clássico da equipartição não será válido. Caso a diferença entre os níveis energéticos for muito menor do que kT , então a quantização da energia não será observada e o teorema da equipartição será válido.
.....

Podemos explicar a rotação de um gás monoatômico pelo fato de o momento de inércia do átomo ser praticamente devido aos seus elétrons. Assim, suas moléculas não podem ser induzidas a girar apenas por colisões que ocorrem no gás.

Já a rotação de um gás diatômico em torno de um eixo unidos os átomos podem ser explicados também pelo do momento de inércia da molécula ser praticamente devido aos seus elétrons e de mesma ordem de grandeza que para um gás monoatômico.

1.8. A primeira lei aplicada à transformação adiabática de um gás ideal

Na transformação adiabática, dizemos que o gás perfeito não sofre troca de calor do sistema com o ambiente externo, isto é:

$$dQ_{entra} = 0$$

Nesse processo, o sistema está extremamente bem isolado ou ocorre de uma forma muito rápida. Vamos considerar uma compressão adiabática quase-estática na qual um gás, confinado em um recipiente isolado termicamente, é lentamente comprimido por um pistão, que realiza trabalho sobre o gás.

Podemos representar este processo pelo diagrama PV abaixo:

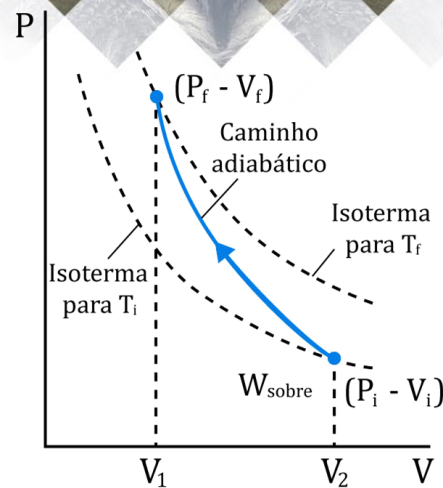


Figura 17: Gráfico da compressão adiabática quase-estática de um gás perfeito. As curvas tracejadas representam as isotermas para as temperaturas inicial e final. A curva em azul que liga os estados inicial e final da compressão adiabática é mais inclinada do que as isotermas, pois a temperatura aumenta durante a compressão.

Pela primeira lei na forma infinitesimal e utilizando a equação de estado, temos:

$$dE_{int} = dQ_{entra} + d\tau_{sobre}$$

$$C_V dT = 0 + (-PdV)$$

Lembre-se que podemos calcular a energia interna pela equação $dE_{int} = C_V dT$. Além disso, utilizando que $P = nRT/V$, temos:

$$C_V dT = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Integrando a equação logo acima, vem:

$$\ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \text{constante}$$

Utilizando o caminho contrário a “regra do tombo” em logaritmos, temos:

$$\ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = \ln T + \ln V^{\frac{nR}{C_V}} = \ln \left(T \cdot V^{\frac{nR}{C_V}} \right) = \text{constante}$$

Logo:

$$T \cdot V^{\frac{nR}{C_V}} = e^{\text{constante}} = \text{também é constante (eq 4)}$$

Lembrando da relação de Mayer, podemos reescrever a última equação como:

$$\frac{nR}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1$$

Chamamos a razão $\frac{C_P}{C_V}$ de γ , conhecida como expoente de Poisson. Então:

$$\frac{nR}{C_V} = \gamma - 1$$

Portanto, a equação 4 é escrita como:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (\text{eq 5})$$

Utilizando a equação de estado dos gases ($PV = nRT$), reescrevemos a equação 5 da forma como é mais conhecida:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \left(\frac{PV}{nR}\right) \cdot V^{\gamma-1} = \frac{P \cdot V^{\gamma}}{nR} = \text{constante}$$

Como em uma transformação gasosa não varia o número de mols dentro do recipiente, então nR é constante também. Logo, chegamos que:

$$P \cdot V^{\gamma} = \text{constante}$$

Assim, podemos calcular o trabalho realizado sobre o gás em uma compressão adiabática utilizando a primeira lei da termodinâmica:

$$dE_{int} = dQ_{entra} + d\tau_{sobre}$$

Em que $dQ_{entra} = 0$ e $dE_{int} = C_V dT$. Então:

$$d\tau_{sobre} = C_V dT$$

$$\tau_{adiabático} = \int d\tau_{sobre} = \int C_V dT$$

Se supormos que C_V é constante para uma dada faixa de temperatura trabalhada, podemos escrever o trabalho na compressão adiabática como:

$$\tau_{adabiático} = \int C_V dT = C_V \cdot \Delta T$$

Note que o trabalho realizado sobre o gás depende da variação da temperatura sofrida pelo gás. Além disso, em uma compressão adiabática o trabalho é realizado sobre o gás e sua energia interna e temperatura aumentam. Já na expansão adiabática quase-estática, trabalho é realizado pelo gás e a energia interna e a temperatura diminuem.

Utilizando a lei dos gases ideais, podemos escrever o trabalho em termos dos valores iniciais e finais de pressão e de volume:

$$\tau_{adiabático} = C_V \cdot \Delta T = C_V \cdot (T_f - T_i)$$

$$\tau_{adiabático} = C_V \left(\frac{P_f V_f}{nR} - \frac{P_i V_i}{nR} \right) = \frac{C_V}{nR} (P_f V_f - P_i V_i)$$

$$\tau_{adiabático} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_f V_f - P_i V_i)$$

Ou ainda

$$\tau_{adabiático} = \left(\frac{1}{\gamma - 1} \right) n R \Delta T$$

Graficamente, podemos representar da seguinte forma:

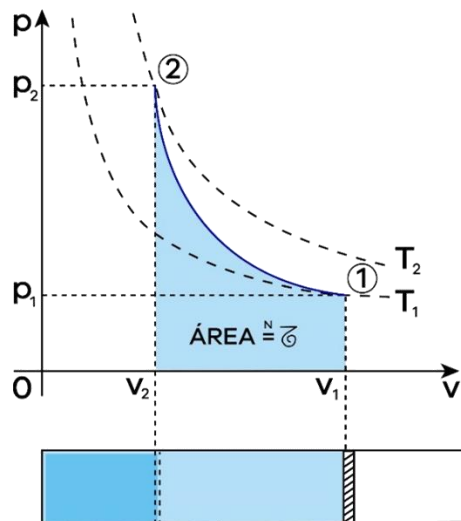


Figura 18: Compressão adiabática.

Caso tivéssemos uma expansão adiabática, teríamos o seguinte gráfico:

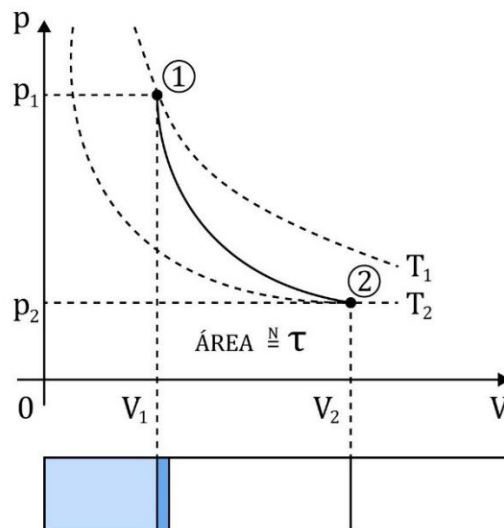


Figura 19: Expansão adiabática.

ESCLARECENDO!



6)

Deseja-se inflar um pneu de bicicleta utilizando uma bomba manual até uma pressão do gás de 583 kPa. Considerando a pressão atmosférica igual a 1 atm, a temperatura externa do ar é 27 °C e o volume de ar no pneu permanece constante e igual a 1,00 L.

Calcule o trabalho que precisa ser realizado, se considerarmos que cada acionamento da bomba é um processo adiabático quase-estático.

Comentários:

Lembrando que para uma transformação adiabática vale a relação:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Rightarrow T_2 = (27 + 273) \left(\frac{583 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Considerando o expoente de Poisson para o ar igual a 1,4, temos:

$$T_2 = (27 + 273) \left(\frac{583 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} \Rightarrow T_2 = 495 \text{ K} \Rightarrow \boxed{T_2 = 222 \text{ °C}}$$

Dado que o ar foi considerado como um gás diatômico, temos que o trabalho sobre o gás pode ser escrito por:

$$\tau = \frac{5}{2} n R \Delta T = \frac{5}{2} \frac{P_2 V_2}{T_2} (T_2 - T_1)$$

$$\tau = \frac{5}{2} \frac{(583 \text{ kPa})(1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)}{495 \text{ K}} (495 - 300)$$

$$\boxed{\tau = 574 \text{ J}}$$

Observação: o trabalho também pode ser calculado usando $\tau_{\text{adiabático}} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$, mas o uso de $\tau_{\text{adiabático}} = C_V \Delta T$ é preferível pois está ligado diretamente a um princípio (1ª lei da termodinâmica) e, assim, é mais fácil de lembrar. Além disso, uma bomba e um pneu de bicicleta reais não estão isolados, logo, o processo de encher o pneu não está nem perto de ser adiabático.

1.8.1. Rapidez das ondas sonoras

A rapidez do som pode ser expressão em função do módulo volumétrico adiabático de um gás ($B_{\text{adiabático}}$):

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{B_{\text{adiabático}}}{\rho}}$$

Em que ρ é a massa específica relacionada ao número de mols n e à massa molecular M por $\rho = m/V = nM/V$. Utilizando a equação de Clapeyron e fazendo as considerações devidas, chegamos que:

$$\boxed{v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}}}$$

1.9. Transformação cíclica

Chamamos de transformação cíclica aquela cuja massa gasosa do estado final é igual à do estado inicial.

Vamos pegar o exemplo do ciclo de transformações, representado pela figura abaixo, em que uma certa massa de um gás ideal, sofre as seguintes mudanças de estado:

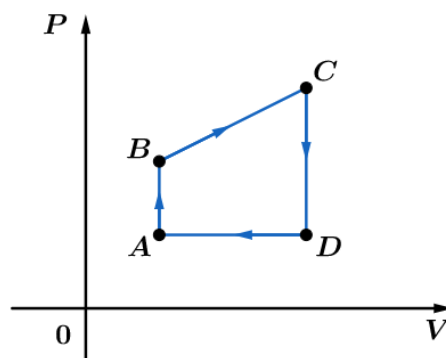


Figura 20: Representação de uma transformação cíclica qualquer, em um diagrama de pressão por volume.

Note que o gás sofre a seguinte transformação $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ou ABCDA, isto é, o estado final é semelhante ao estado inicial. Portanto, as funções de estado iniciais e finais são iguais. Portanto, podemos dizer que a energia interna final é igual à inicial.

$$U_{final} = U_{inicial} \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0}$$

Por outro lado, o trabalho total no ciclo é determinado pela soma dos trabalhos em cada etapa da transformação cíclica. Para o nosso exemplo, podemos escrever que:

$$\tau = \tau_{AB} + \tau_{BC} + \tau_{CD} + \tau_{DA}$$

Observe que AB e CD são isocóricas, portanto, τ_{AB} e τ_{CD} são nulos. Então apenas τ_{AB} e τ_{DA} contribuem para o trabalho total.

O trabalho realizado pelo gás na transformação BC (τ_{BC}) é positivo, já que se trata de uma expansão. Além disso, seu valor é numericamente igual a área abaixo da curva:

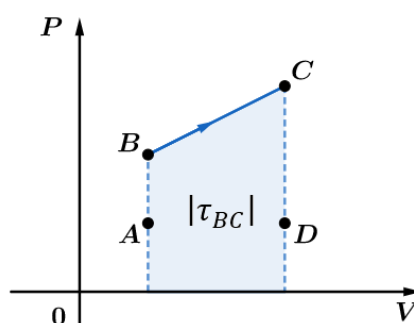


Figura 21: Trabalho sob a curva do processo $B \rightarrow C$.

Em contrapartida, o trabalho realizado pelo gás na transformação DA (τ_{DA}) é negativa, pois se trata de uma compressão. Também valerá que o módulo do trabalho é numericamente igual a área abaixo da curva:

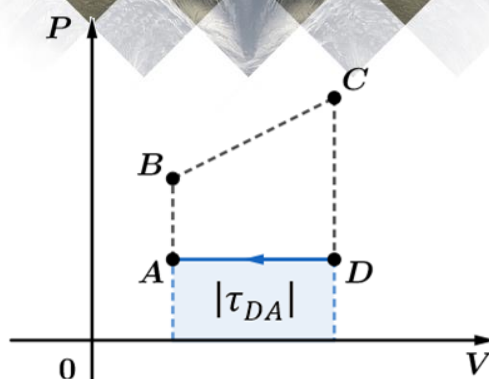


Figura 22: Módulo do trabalho sob a curva da transformação isobárica $D \rightarrow A$.

Dessa forma, o trabalho realizado pelo gás nesse ciclo é positivo, pois $|\tau_{BC}| > |\tau_{DA}|$. Logo, o trabalho do ciclo será dado por:

$$\tau_{ciclo} = |\tau_{BC}| - |\tau_{DA}|$$

Note que τ é numericamente igual a área da região dentro do ciclo de transformações:

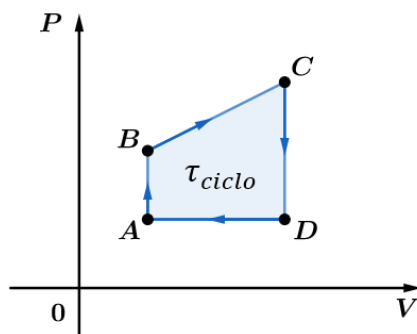


Figura 23: Trabalho do ciclo é numericamente igual à área da região interna definida pelo ciclo.

Como no nosso exemplo, o trabalho realizado pelo gás nesse ciclo está fornecendo energia mecânica para o meio ambiente.

Além do trabalho, sabemos que há trocas de calor ao longo do ciclo. No ciclo, há ganhas e perdas de calor. Como vimos, a quantidade de calor trocada em cada etapa dependerá do tipo de transformação que o gás sofreu, mas a quantidade de calor trocada ao longo de um ciclo é dada pela soma algébrica dos calores trocados em cada etapa:

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, em um ciclo temos:

$$\Delta U = Q_{entra} + \tau_{sobre} = Q_{entra} - \tau_{pelo\ gás}$$

$$(\Delta U)_{ciclo} = 0 \Rightarrow Q_{entra} = \tau_{pelo\ gás} \Rightarrow \boxed{Q = \tau}$$

Esse resultado mostra que o gás troca uma quantidade calor igual ao trabalho pelo gás no ciclo. Note que se o trabalho é positivo nesse ciclo do exemplo, então o calor também deve ser positivo nesse processo cíclico. Dizemos então que o gás converte calor em energia mecânica, quando completa um ciclo no sentido horário.

Por outro lado, quando o ciclo for realizado no sentido anti-horário, como na figura 24, o trabalho pelo gás na expansão AB terá módulo menor que o trabalho realizado na contração CD ($|\tau_{AB}| < |\tau_{CD}|$). Portanto, nesse caso o trabalho resultante será negativo e terá módulo numericamente igual a área sombreada.

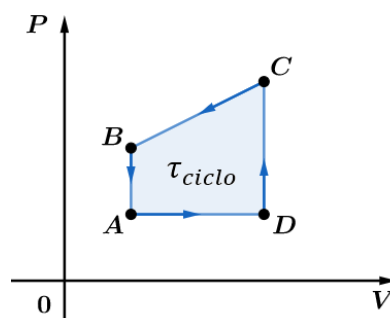


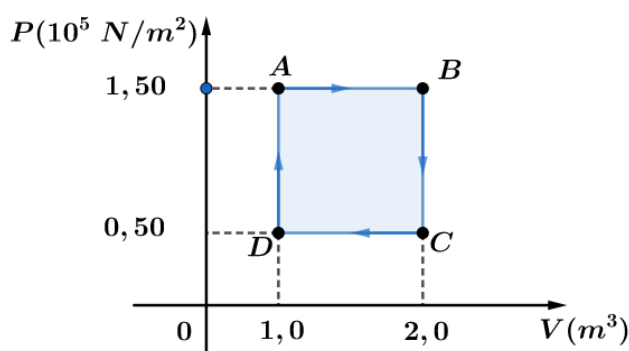
Figura 24: Trabalho pelo gás em um ciclo no sentido anti-horário. Observe que o trabalho do ciclo será negativo e terá módulo numericamente igual à área definida pela região interna ao ciclo.

Ao longo do ciclo, o calor trocado será igual ao trabalho pelo gás, portanto, ele também será negativo. Dizemos então que o gás converterá energia mecânica em calor, quando realizar um ciclo no sentido anti-horário.



7) (VUNESP – SP)

20 mols de moléculas de um gás ideal a transformação da figura. O calor específico molar a pressão constante é $C_P = 20,8 \frac{J}{mol \cdot K}$, e o calor molar específico molar a volume constante é $C_V = 12,5 \frac{J}{mol \cdot K}$.



Calcule:

- o trabalho (τ) realizado no ciclo;
- o calor fornecido ao gás em AB (Q_{AB});
- o calor cedido pelo gás em CD (Q_{CD});
- a variação de energia interna entre A e C (ΔU_{AC}).

Comentários:

a) como vimos, a área da região interna do ciclo é numericamente igual ao trabalho. Além disso, o ciclo está no sentido horário, portanto, sabemos que o trabalho é positivo. Então:

$$\tau_{NA}^N = (1,5 \cdot 10^5 - 0,5 \cdot 10^5) \cdot (2 - 1) = 1 \cdot 10^5 \text{ J}$$

$$\tau = 100 \text{ kJ}$$

b) a transformação AB é uma isobárica, portanto, o calor é trocado a pressão constante, logo:

$$Q_{AB} = n \cdot C'_P \cdot \Delta T_{AB} = n \cdot C'_P \left(\frac{P_B V_B}{nR} - \frac{P_A V_A}{nR} \right) = \frac{C'_P}{R} (P_B V_B - P_A V_A) = \frac{20,8}{8,31} (1,5 \cdot 10^5)(2 - 1)$$

$$Q_{AB} \cong 375 \text{ kJ}$$

c) semelhante ao item b, temos que:

$$Q_{CD} = n \cdot C'_P \cdot \Delta T_{CD} = \frac{C'_P}{R} (P_D V_D - P_C V_C) = \frac{20,8}{8,31} (0,5 \cdot 10^5)(1 - 2)$$

$$Q_{CD} \cong -125 \text{ kJ}$$

d) como vimos, podemos calcular a variação de energia utilizando o calor trocado a volume constante. Lembre-se que energia interna de um gás ideal é função de estado! Logo:

$$\Delta U_{AC} = (Q_{AC})_V = n \cdot R \cdot \Delta T_{AC} = n \cdot C'_V \cdot \left(\frac{P_C V_C}{nR} - \frac{P_A V_A}{nR} \right)$$

$$\Delta U_{AC} = \frac{C'_V}{R} (P_C V_C - P_A V_A) = \frac{12,5}{8,31} (0,5 \cdot 10^5 \cdot 2 - 1,5 \cdot 10^5 \cdot 1)$$

$$\Delta U_{AC} \cong -75 \text{ kJ}$$

Note que a temperatura de A é maior que a temperatura de C.

2. Máquinas térmicas e a segunda lei da Termodinâmica

Como vimos na primeira lei, a energia é sempre conservada. A segunda lei busca analisar a viabilidade de se colocar o uso dessa energia. Frequentemente, cientistas e engenheiros buscam máquinas térmicas (dispositivos que transforma calor em trabalho) com a melhor eficiência.

Vimos que em um ciclo termodinâmico, podemos escrever que:

$$\Delta U_{ciclo} = 0 \Rightarrow \tau_{ciclo} = Q_{ciclo}$$

Podemos dividir nossas máquinas em duas categorias:

a) Motor: $Q \rightarrow \tau$.

b) Refrigerador/Aquecedor: $\tau \rightarrow Q$.

2.1. Motores

Vamos fazer um esquema simples que representa um motor:

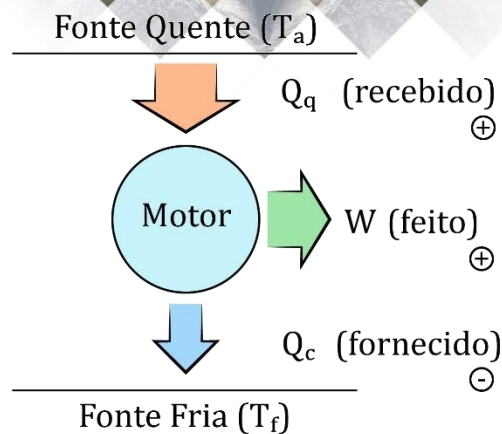


Figura 25: Esquema representativo de um motor recebendo calor da fonte quente, realizando trabalho e rejeitando calor para a fonte fria.

Para o ciclo, temos:

$$\tau_{ciclo} = Q_{ciclo} \Rightarrow \tau = Q_Q + Q_F$$

$$\tau = Q_Q - |Q_F|$$

Definimos **rendimento de uma máquina térmica (η)** como sendo a razão entre o trabalho realizado pela máquina e o calor retirado do reservatório de alta temperatura:

$$\eta = \frac{\tau}{Q_Q} = \frac{Q_Q - |Q_F|}{Q_Q} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_Q}$$

Olhando para o rendimento de uma máquina térmica, vemos que se desejamos maximizar a eficiência, basta pegar o menor valor possível para $\frac{|Q_F|}{Q_Q}$. Para minimizar esse resultado, precisamos diminuir ao máximo $|Q_F|$ e aumentar Q_Q , o que representa transformar todo o calor proveniente da fonte quente em trabalho no ciclo. Entretanto, por mais que desejamos diminuir $|Q_F|$, ele nunca será zero. Tal fato foi enunciado por Kelvin-Planck pelo seguinte teorema:

“É impossível construir uma máquina térmica **cíclica** que consiga retirar todo calor da fonte quente e transformá-lo **integralmente** em trabalho.”

Esse enunciado é conhecido como a Segunda Lei da Termodinâmica para máquinas térmicas. Em outras palavras:

$$\eta = 100\% \rightarrow \text{impossível}$$

Podemos representar a transformação de calor em trabalho pelo sentido gráfico:

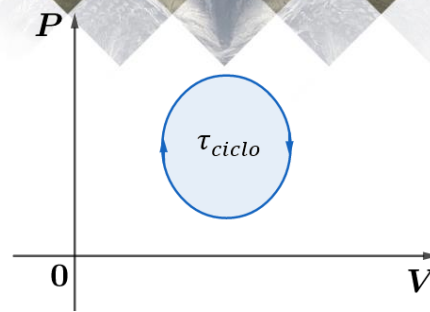


Figura 26: Trabalho de um ciclo termodinâmico qualquer.

A área interna do ciclo representa, numericamente, o trabalho que se obtém na máquina.

2.2. Refrigerador/Aquecedor

Como já vimos, o calor não sai da fonte fria para a fonte quente espontaneamente. Para que isso ocorra, é necessário fornecer uma certa quantidade de trabalho. Vamos representar uma máquina frigorífica da seguinte forma:

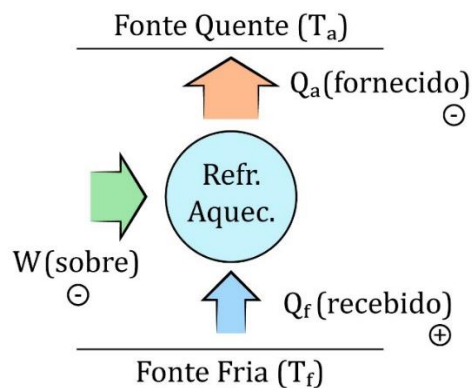


Figura 27: Representação esquemática de um refrigerador/aquecedor.

Aplicando a primeira lei da termodinâmica para uma máquina frigorífica, temos:

$$\Delta E_{int} = 0 \Rightarrow \tau_{ciclo} = Q_Q + Q_F$$

Note que o trabalho sobre o gás é negativo e o calor quente é retirado da máquina, logo:

$$\tau_{ciclo} < 0 \text{ e } Q_Q < 0$$

Algebricamente, podemos escrever que:

$$-|\tau_{ciclo}| = -|Q_Q| + Q_F$$

$$\therefore \boxed{|\tau_{ciclo}| + |Q_F| = Q_Q}$$

Para uma máquina frigorífica não definimos rendimento mas sim **eficiência (ϵ)**. Chamamos de eficiência (ϵ_R) de uma máquina frigorífica a relação entre a quantidade de calor retirada da fonte fria (Q_F) e o trabalho necessário para essa transferência. Isto é:

$$\varepsilon_R = \frac{|Q_F|}{|\tau_{ciclo}|} = \frac{|Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|}$$

Se olharmos para o reservatório da fonte fria, estamos tirando calor dele, portanto, temos uma máquina de refrigeração. Por outro lado, se olharmos para a fonte quente, estamos fornecendo calor para ela, então, temos uma máquina de aquecimento. Podemos definir a eficiência do aquecedor (ε_A) como sendo:

$$\varepsilon_A = \frac{|Q_Q|}{|\tau_{ciclo}|} = \frac{|Q_Q|}{|Q_Q| - |Q_F|}$$

Matematicamente, podemos ver que:

$$\varepsilon_A - \varepsilon_R = \frac{|Q_Q|}{|Q_Q| - |Q_F|} - \frac{|Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|} = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|} \therefore \boxed{\varepsilon_A - \varepsilon_R = 1}$$

Como já sabemos, quando colocamos um corpo aquecido em contato direto com um corpo frio, o calor será transferido do corpo quente para o corpo frio até que ambos estejam na mesma temperatura. Entretanto, o inverso nunca ocorre. Ou seja, o calor não é transferido do mais frio para o mais quente, deixando o corpo mais frio e o outro mais quente.

Este fato experimental foi enunciado por Clausius e é conhecido como a Segunda Lei da Termodinâmica para refrigeradores:

É impossível construir uma máquina térmica (refrigerador) que opere em ciclos consiga transmitir integralmente calor da fonte fria à fonte quente.

Em outras palavras:

é impossível $\varepsilon_R \rightarrow \infty$

Observe que a 1ª Lei da Termodinâmica apenas traz a ideia de conservação de energia em todos os processos naturais, mas ela não diz nada a respeito da probabilidade ou possibilidade de ocorrência de determinado evento.

Imagine um corpo em movimento em uma determinada superfície com atrito. Sabemos que se ele tem uma certa energia cinética inicial, tal energia será convertida em calor, conforme prevê a Primeira Lei da Termodinâmica. Entretanto, se fornecermos calor ao corpo puramente através de uma fonte quente, ele não entrará em movimento, adquirindo a energia cinética inicial. Note que a primeira lei nada fala sobre a possibilidade de ocorrência desse evento.

Na verdade, a segunda lei tem um caráter estatístico, revelando que os processos naturais apresentam um sentido preferencial de ocorrência, buscando sempre que o sistema, espontaneamente, vá para um estado de equilíbrio.

Observe que dissemos o sentido preferencial, pois na verdade, a segunda lei não afirma qual transformação é possível (entre duas), mas sim a que tem **maior probabilidade de ocorrer**.

Vamos citar alguns exemplos assimétricos da natureza que evidenciam a segunda lei:

- Quando colocamos em contato dois corpos com temperaturas diferentes, haverá passagem de calor, espontaneamente, do mais quente para o mais frio, até alcançarem a temperatura de equilíbrio térmico. Como vimos, a passagem de calor do corpo frio para o corpo quente não ocorre de forma espontânea. Para que isso aconteça é necessário fornecimento de energia na forma de trabalho.
- Quando uma gota de tinta for colocada em um líquido, as partículas dessa gota se dispersarão espontaneamente, até que todo o líquido fique tingido. Não é impossível, mas altamente improvável, que as partículas da tinta se reúnam, de modo espontâneo, de forma a restaurar a gota original.
- Se conectarmos dois recipientes, o primeiro contendo hélio e o segundo nitrogênio, espontaneamente esses gases se misturarão. Embora seja altamente improvável, não é impossível que, em um dado instante, as moléculas se separem, de forma espontânea, restaurando a configuração inicial.

2.3. A equivalência entre os enunciados de Kelvin-Planck e Clausius

Embora os enunciados para máquinas térmicas (Kelvin-Planck) e para refrigeradores (Clausius) da segunda lei pareçam diferentes, na verdade eles são equivalentes.

Os enunciados são:

1. Máquinas térmicas (Kelvin-Planck): “É impossível construir uma máquina térmica **cíclica** que consiga retirar todo calor da fonte quente e transformá-lo **integralmente** em trabalho.”
2. Refrigerador (Clausius): “É impossível construir uma máquina térmica (refrigerador) que opere em ciclos consiga transmitir integralmente calor da fonte fria à fonte quente.”

2.4. Reversibilidade

Vamos imaginar um simples processo de transferência de calor Q de uma fonte quente para uma outra fria. Pelo enunciado de Clausius, é impossível remover essa quantidade calor Q de volta para a fonte quente, sem provocar uma outra modificação nas vizinhanças (realização de trabalho).

Se utilizarmos um refrigerador para retirar a quantidade de calor Q da fonte fria, iremos transferir a quantidade de calor $Q + \tau$ para a fonte quente, em que τ é o trabalho realizado sobre o refrigerador. Assim, a energia τ teria sido perdida pelas vizinhanças do sistema para que houvesse uma quantidade extra, igual a τ , transferida para a fonte quente.

Pelo enunciado de Kelvin-Planck, não podemos remover este calor de uma fonte quente e transformá-lo completamente em trabalho. **Qualquer que seja o CICLO, deve haver uma etapa em que parte do calor é rejeitada para as vizinhanças.**

Note que o processo de condução de calor de um corpo quente para um outro frio é **irreversível**, pois não podemos retornar o sistema ao estado inicial, sem provocar uma modificação permanente nas vizinhanças.

Podemos definir **irreversibilidade** como sendo:

Qualquer processo em que o sistema e as suas vizinhanças não podem retornar aos respectivos estados iniciais.

Na natureza, existem muitos processos irreversíveis. Podemos dizer que todo processo que transforma energia mecânica em energia interna é irreversível. Por exemplo, um corpo escorregando sobre uma mesa que possui atrito é irreversível. Neste caso, não podemos extrair o aumento da energia interna do corpo e da superfície, convertendo novamente em energia mecânica.

Um processo irreversível importante é a expansão livre adiabática de um gás, de um compartimento cheio para outro vazio (expansão livre de Joule). Embora este processo não realize trabalho, não troque calor e não haja modificação da energia interna, é impossível simplesmente invertê-lo.

Note como a irreversibilidade está intimamente ligada com a segunda lei. Vamos hipoteticamente tomar um gás na temperatura T que se expande livremente do volume V_1 até o volume V_2 . Como já vimos, a temperatura final será T , dado que o gás é ideal, já que não houve variação da energia interna do gás.

Podemos voltar o gás ao volume inicial por meio de uma compressão isotérmica, fazendo um trabalho τ e retirando uma quantidade de calor $Q = \tau$, que é rejeitada para o reservatório com temperatura T .

Sabemos que a compressão isotérmica é irreversível e a combinação da expansão livre adiabática com a compressão isotérmica coloca novamente o gás no estado inicial. Entretanto, é necessário converter uma certa quantidade de trabalho τ em energia para o reservatório à temperatura T .

Pelo enunciado de Kelvin-Planck, é impossível converter integralmente esta energia em trabalho, não realizando outras modificações na vizinhança, o processo completo torna-se irreversível.

Portanto, podemos dizer que a expansão livre adiabática é irreversível e se o gás já está expandido, então ele não retorna espontaneamente ao seu volume inicial, conforme representado no diagrama PV logo abaixo:

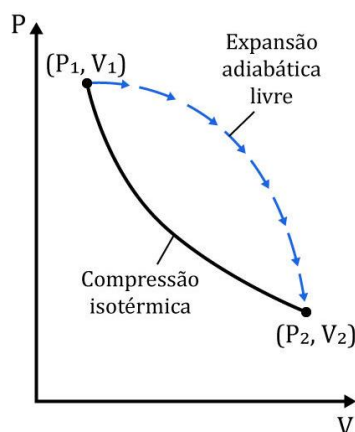


Figura 28: Indicamos a expansão livre do gás pela linha de setas. Ela não pode ser representada no diagrama PV por uma curva, já que o processo não é quase-estático e o gás não percorre sucessivas etapas de equilíbrio. O gás pode retornar ao estado inicial por uma compressão isotérmica reversível, convertendo trabalho em calor. Entretanto, o ciclo como um todo não pode ser invertido, pois o calor

não pode ser convertido inteiramente em trabalho, sem qualquer outra alteração nas vizinhanças. Logo, a expansão adiabática livre é irreversível.

Diante dessas considerações, podemos caracterizar um processo reversível pelas condições necessárias:

- Não ter trabalho realizado pelo atrito, por forças viscosas ou qualquer outro tipo de força dissipativa que produza calor.
- As trocas de calor ocorrem devido a variações de temperatura infinitamente pequena ($\Delta T \rightarrow dT$).
- O processo dever ser quase-estático, tal que o sistema sempre esteja num estado infinitamente próximo do estado de equilíbrio.

Assim, se um processo viole qualquer uma dessas condições, então ele será irreversível. Na natureza, grande parte dos processos são irreversíveis.

Para termos um processo reversível devemos satisfazer as condições listadas acima de forma completa. Por isso, na prática é praticamente impossível realizar um processo que seja reversível por completo. Contudo, podemos fazer algumas aproximações e termos processos bem próximos de um reversível.

Vamos agora tomar como exemplo uma expansão isobárica de um gás com volume inicial V_1 e volume final V_2 . Para que este processo seja reversível, devemos ter que o calor seja fornecido quase isotermicamente, isto é, não há condução de calor através de uma diferença finita de temperatura. Dessa forma, podemos nos aproximar do processo isobárico realizando uma sucessão de processos alternados, isotérmicos e adiabáticos quase-estáticos, como mostra a figura abaixo:

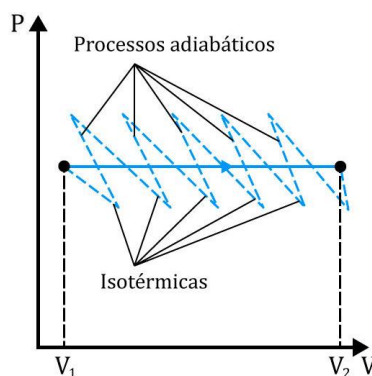


Figura 29: Representação de uma expansão quase-estática em pressão constante. Podemos considerar o processo como sendo reversível, pois trata-se de uma sequência de isotermas e de adiabáticas reversíveis, com a aproximação que quisermos. Dessa forma, qualquer processo quase-estático pode ser realizado de forma praticamente reversível, utilizando muitas fontes térmicas, de tal forma que o calor trocado o seja sempre isotermicamente.

Assim, com uma grande quantidade de fontes térmicas, é possível fazer esta sequência se aproximar o quanto queiramos do processo isobárico. Com isso, efetuaremos trocas de calor nas isotérmicas entre o sistema e uma fonte na mesma temperatura.

Diante disso, podemos fazer qualquer outro processo quase-estático, em um diagrama PV , ser aproximado de um processo reversível constituído por uma série de isotermas e adiabáticas quase-estáticas.

2.5. O ciclo de Carnot

Antes de a primeira lei ter sido enunciada, Sadi Carnot, um jovem engenheiro francês, desenhou uma máquina ideal que trabalhava entre duas fontes térmicas e descobriu que existia um limite teórico para o rendimento dessa máquina, imposto pelas temperaturas das fontes térmicas.

Hoje, conhecemos essa máquina como **máquina térmica de Carnot**, que efetua o **ciclo de Carnot**.

Os trabalhos de Carnot podem ser expressos num teorema simples, mas muito importante para a termodinâmica, famigerado como **teorema de Carnot**:

.....
Nenhuma máquina térmica que opera entre duas fontes térmicas pode ter rendimento superior ao de uma máquina funcionando reversivelmente entre estas mesmas fontes.
.....

Vamos provar este teorema utilizando a segunda lei. Para isso, vamos imaginar uma máquina operando reversivelmente entre duas fontes térmicas. Se supormos que ela recebe 100 joules de calor da fonte quente, realiza 40 joules de trabalho e rejeita 60 joules de calor para a fonte fria, como representado na figura 32a. Note que seu rendimento é de 40 %.

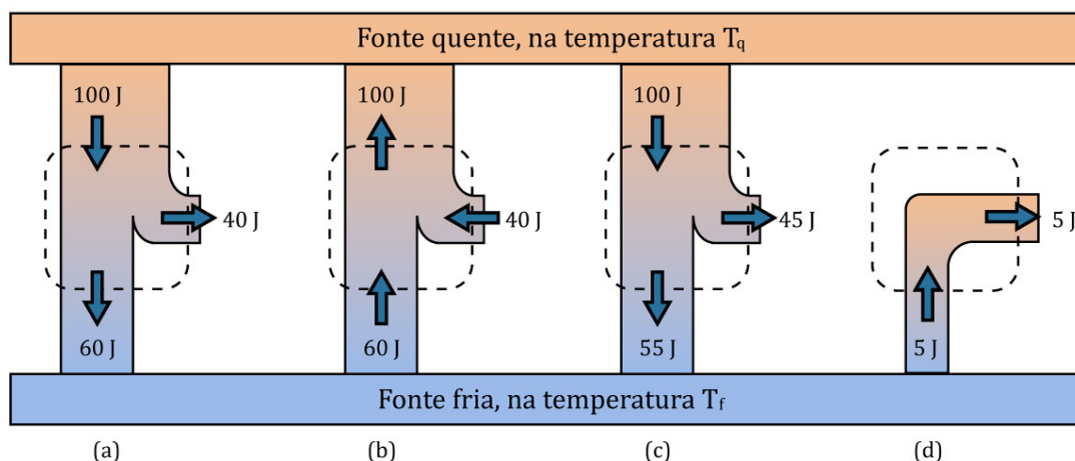


Figura 30: Esquema representativo para o teorema de Carnot.

Se a máquina opera em um ciclo reversível, então ela pode operar no sentido inverso, isto é, absorver 60 joules de calor da fonte fria e enviando 100 joules para a fonte quente, recebendo um trabalho de 40 joules, como representa a figura 32b.

Agora, vamos considerar uma outra máquina térmica que pode ou não operar reversivelmente e mostraremos que se o seu rendimento for maior que o da primeira, então a segunda lei pode ser violada.

Suponhamos que essa máquina é utilizada para retirar 100 joules de energia da fonte quente. Já que estamos admitindo que ela pode ter rendimento maior que 40 %, ela pode realizar um trabalho maior que 40 joules (45 joules, por exemplo) e rejeitar 55 joules de calor para fonte fria, como mostra o esquema da figura 32c.

Se empregarmos a máquina reversível como um refrigerador, então ao combinarmos as duas máquinas o efeito seria a remoção de 5 joules de calor da fonte fria e sua total transformação em trabalho, como representado na figura 32d, o que viola o enunciado de Kelvin-Planck.

Literalmente, podemos fazer a prova do teorema utilizando quantidades quaisquer de calor recebido ou cedido, e de trabalho efetuado, conforme representado no esquema abaixo:

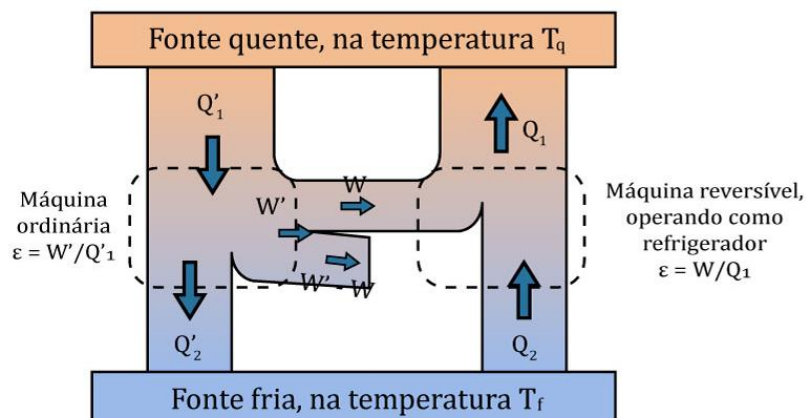


Figura 31: Esquema do teorema de Carnot, para quaisquer valores de calor e de trabalho. Note que a máquina térmica opera ao contrário, como um refrigerador, tirando calor Q_2 da fonte fria e rejeitando Q_1 para a fonte quente, consumindo o trabalho W . Se uma outra máquina tenha rendimento maior que a reversível, então ela pode remover um calor $Q'_1 = Q_1$ da fonte quente e realizar o trabalho $W' > W$. Dessa forma, podemos usar o trabalho W para operar o refrigerador. Com isso, o resultado das duas máquinas seria a remoção de $Q_2 - Q'_2$ da fonte fria e sua completa conversão em trabalho $W' - W$.

Nesse esquema, o calor recebido na máquina ordinária (Q'_1) é igual ao calor rejeitado pela máquina reversível Q_1 (refrigerador). Se o rendimento da máquina ordinária é maior que o da máquina reversível, então o trabalho τ' é maior que o trabalho τ (energia necessária para operar a máquina reversível como um refrigerador).

Assim, o efeito líquido do funcionamento conjunto das duas máquinas é a remoção da quantidade de calor $Q_2 - Q'_2$ do reservatório frio e a sua transformação completa em trabalho.

Podemos fazer o seguinte balanço de energia para cada máquina:

$$\begin{cases} |Q'_1| = |Q'_2| + |\tau'| \\ |\tau| + |Q_2| = |Q_1| \end{cases}$$

Como $|Q'_1| = |Q_1|$, então $|Q_2| - |Q'_2| = |\tau'| - |\tau|$.

Por outro lado, se o rendimento da máquina ordinária for menor que o da máquina reversível, então não há qualquer violação da segunda lei. O resultado líquido da operação conjunta é a transformação de trabalho em energia interna do reservatório frio.

Dessa forma, mostramos que o rendimento de uma máquina reversível é sempre maior ou no mínimo igual ao rendimento de qualquer outra máquina térmica que opera entre as mesmas fontes térmicas, conforme enuncia o teorema de Carnot.

Um corolário importante do teorema de Carnot diz que:

.....
Todas as máquinas térmicas reversíveis que operam entre as mesmas temperaturas extremas, têm o mesmo rendimento.
.....

Note que essa é uma consequência direta do teorema de Carnot, já que ele afirma que o rendimento de qualquer das máquinas reversíveis é maior ou igual ao rendimento de uma outra qualquer. Então, se olharmos para a segunda, ela teria um rendimento maior ou igual ao da primeira.

Logo, como as duas não podem ter ao mesmo tempo rendimentos maiores um do outro, então as duas máquinas terão rendimentos iguais.

Podemos enunciar o teorema de Carnot para o funcionamento de refrigeradores:

.....
Nenhum refrigerador que opere entre duas fontes térmicas, pode ter eficiência maior que a de um refrigerador reversível operando entre as mesma duas fontes.
.....

O corolário é expresso da seguinte forma:

.....
Todos os refrigeradores reversíveis, que operam entre as mesmas duas fontes térmicas, têm o mesmo coeficiente de eficiência.
.....

Dado que o ciclo de Carnot é reversível, devemos ter que a transferência de calor deve ser feita sem diferenças finitas de temperaturas, pois, do contrário, a transferência seria irreversível. Portanto, a máquina deve receber e rejeitar calor de forma isotérmica. Se admitirmos que o gás esteja inicialmente na temperatura T_Q (fonte quente), então o gás se expande isotermicamente até o ponto 2. Durante a expansão, o gás realiza trabalho e absorve a quantidade de calor Q_1 da fonte quente.

Admitiremos que o calor é recebido isotermicamente e quase-estaticamente, de modo que a expansão é reversível. Se o gás é ideal, então, pela primeira lei da termodinâmica, o trabalho é igual ao calor absorvido:

$$\Delta U = Q_{entra} - \tau_{pelo\ gás} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q_{1 \rightarrow 2} = \tau_{1 \rightarrow 2}$$

Lembrando que o trabalho em uma transformação isotérmica é dado por:

$$\tau_{iso} = Q_{iso} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Então:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \tau_{1 \rightarrow 2} = n \cdot R \cdot T_Q \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \text{ (eq. 1)}$$

Observação: essa afirmação não seria verdadeira caso o gás fosse real. Após remover o gás do contato térmico com a fonte quente, ele sofre uma expansão quase-estática e adiabática, até atingir a temperatura T_F da fonte fria, no ponto 3. Assim, podemos escrever que:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T_Q \cdot V_2^{\gamma-1} = T_F \cdot V_3^{\gamma-1} \text{ (eq. 2)}$$

Em seguida, o gás é comprimido isotermicamente em contato com a fonte fria até o ponto 4. Então, novamente temos:

$$Q_{3 \rightarrow 4} = \tau_{3 \rightarrow 4} = n \cdot R \cdot T_F \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \text{ (eq. 1)}$$

Note que durante essa compressão, realiza-se trabalho sobre o gás e ele rejeita calor para a fonte fria. Por fim, o gás é comprimido adiabaticamente e quase-estaticamente, até atingir a temperatura inicial T_Q , fechando o ciclo. Podemos representar o ciclo de Carnot da seguinte forma:

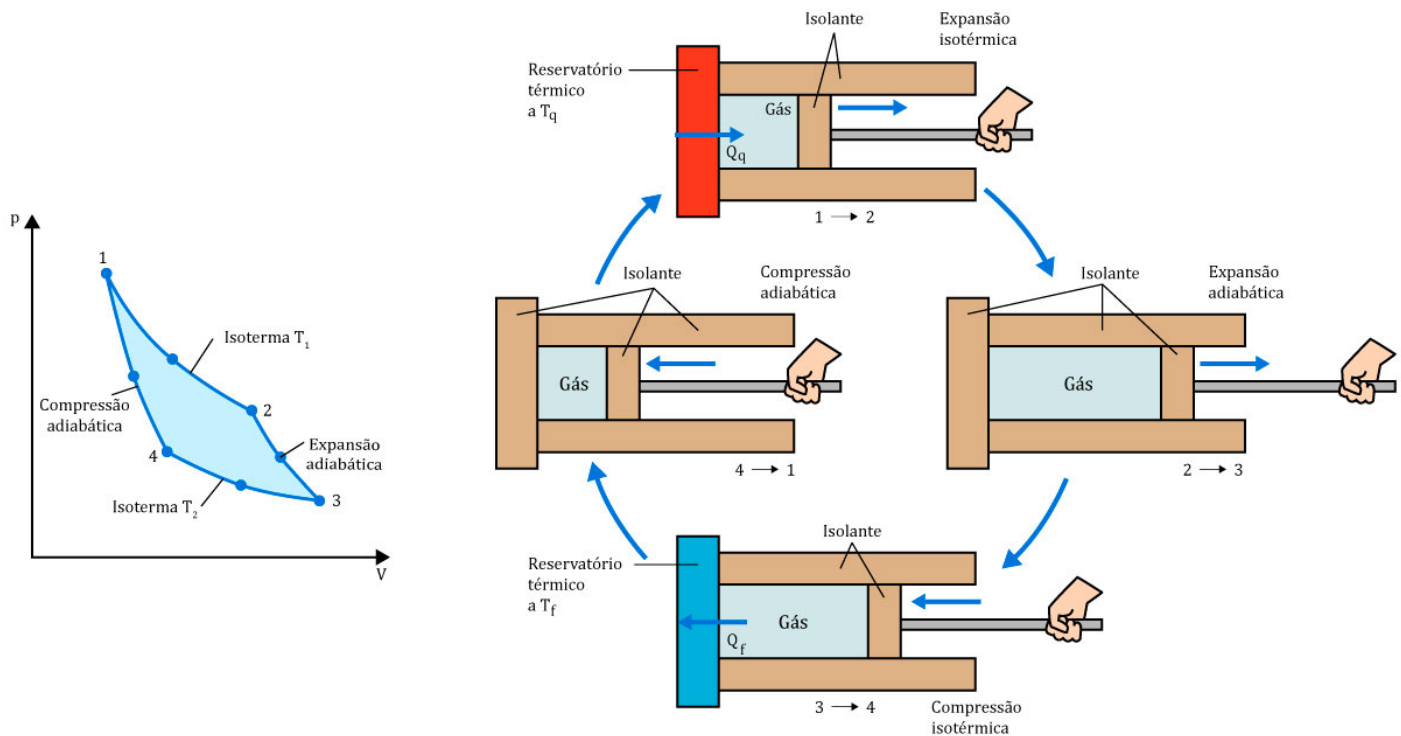


Figura 32: Representação de um ciclo de Carnot e seu diagrama $P - V$.

Sabemos que área interna ao ciclo é numericamente igual ao trabalho. Além disso, pela primeira lei da termodinâmica temos que:

$$\tau_{ciclo} = Q_{ciclo} \Rightarrow \tau_{ciclo} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4} \text{ (eq. 3)}$$

Além disso, da compressão adiabática, temos:

$$T_F \cdot V_4^{\gamma-1} = T_Q \cdot V_1^{\gamma-1} \text{ (eq. 4)}$$

Se dividirmos a equação 2 pela 4, temos que:

$$\frac{T_Q \cdot V_2^{\gamma-1}}{T_Q \cdot V_1^{\gamma-1}} = \frac{T_F \cdot V_3^{\gamma-1}}{T_F \cdot V_4^{\gamma-1}} \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}} \text{ (eq. 5)}$$

Portanto, o rendimento da máquina de Carnot é dado por:

$$\eta_{Carnot} = \frac{\tau_{ciclo}}{Q_Q} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}}$$

$$\eta_{Carnot} = 1 + \frac{n \cdot R \cdot T_F \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{n \cdot R \cdot T_Q \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$\eta_{Carnot} = 1 + \frac{T_F \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{-1}}{T_Q \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_F \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{T_Q \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

Mas na equação 5, vimos que $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$, então $\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$. Finalmente, concluímos que o rendimento de Carnot é dado por:

$$\boxed{\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}}$$

Observe que o rendimento de uma máquina reversível pode ser expresso das seguintes formas:

$$n_{rev} = 1 + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} \Rightarrow \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} + \frac{T_F}{T_Q} = 0$$

$$\therefore \boxed{\frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T_F} + \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_Q} = 0} \text{ (eq. 6)}$$

Guarde a equação 6, pois ela é muito importante para nós. Mais à frente ela fará todo sentido no nosso estudo.

ESCLARECENDO!



8) (PUC – SP)

- a) um inventor afirmou ter construído uma máquina térmica cujo desempenho atinge 90% daquele de uma máquina de Carnot. Sua máquina, que trabalha entre as temperaturas de 27 °C e 327 °C, recebe, durante certo período, $1,2 \cdot 10^4 \text{ cal}$ e fornece simultaneamente, um trabalho útil de $1,0 \cdot 10^4 \text{ J}$. A afirmação do inventor é verdadeira? Justifique.
- b) se o trabalho útil da máquina térmica do item anterior fosse exercido sobre o êmbolo móvel de uma ampola contendo um gás ideal à pressão de 200 Pa, qual seria a variação de volume sofrida pelo gás, caso a transformação fosse isobárica?

Comentários:

a) Primeiramente, devemos saber qual é o rendimento de uma máquina de Carnot, operando com as duas temperaturas dadas em questão e depois julgar a afirmação do inventor. O rendimento de Carnot para as temperaturas de trabalho é dado por:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 1 - \frac{27 + 273}{327 + 273} = 1 - \frac{300}{600} = 50\%$$

Rendimento da máquina do inventor:

$$\eta_{\text{inventor}} = \frac{\tau_{\text{ciclo}}}{Q_Q} = \frac{1 \cdot 10^4}{1,2 \cdot 10^4 \cdot 4,186} \cong 19,9 \%$$

Logo:

$$\frac{\eta_{\text{inventor}}}{\eta_{\text{Carnot}}} = \frac{19,9}{50} = 0,398 \text{ ou } 39,8\%$$

Logo, a afirmação do inventor é falsa.

b) O trabalho à pressão constante é dado por:

$$\tau = P \cdot \Delta V \Rightarrow 1 \cdot 10^4 = 200 \cdot \Delta V \therefore \Delta V = 50 \text{ m}^3$$

2.6. A escala absoluta termodinâmica

Como vimos, o rendimento de Carnot depende apenas das temperaturas dos dois reservatórios e não depende das propriedades da qualquer substância. Pensando nisso, em 1848, Kelvin propôs uma escala de temperaturas baseada numa máquina de Carnot.

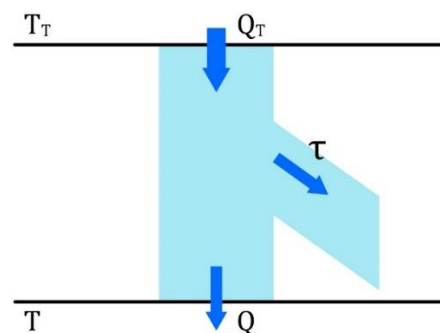


Figura 33: Teorema de Carnot e a escala absoluta termodinâmica.

O reservatório quente foi adotado como o ponto triplo da água, com temperatura absoluta $T_T = 273,16 \text{ K}$. O reservatório frio corresponde ao sistema cuja temperatura T queira-se determinar.

Se chamarmos de Q_T a quantidade de calor trocada com o reservatório quente (ponto triplo da água) e Q a quantidade de calor trocada com o reservatório frio (sistema), então:

$$\frac{|Q_T|}{T_T} = \frac{|Q|}{T} \Rightarrow T = T_T \cdot \frac{|Q|}{|Q_T|} \Rightarrow T = 273,16 \cdot \frac{|Q|}{|Q_T|}$$

Na prática, essa escala absoluta termodinâmica é irrealizável, já que a máquina de Carnot é teórica. Contudo, essa escala tem uma importância teórica muito grande pois ela ajuda a conceituar o **zero absoluto**. Podemos dizer que ele é a temperatura do reservatório frio de uma máquina de Carnot com rendimento de 100 %. Matematicamente, temos:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 1 - \frac{0}{T_Q} = 1 \text{ ou } 100\%$$

Mas, tal máquina contraria a Segunda Lei da Termodinâmica, então podemos dizer que o **zero absoluto é inatingível**. Esse resultado é conhecido por muitos como a Terceira Lei da Termodinâmica ou Princípio de Nernst.

Note que a maior vantagem de se definir uma escala absoluta termodinâmica está no fato dela não depender das propriedades da substância termométrica e, com isso, temos um conceito mais amplo de temperatura.

2.7. Outros ciclos termodinâmicos famosos

Vamos apresentar alguns ciclos termodinâmicos conhecidos pelas literaturas e que possuem certa importância para nossos vestibulares, podendo cair em alguma das provas.

2.7.1. Ciclo Otto

Em 1876, o engenheiro alemão Nikolaus August Otto projetou um motor que funcionava em 4 tempos. Basicamente, esse ciclo é composto de quatro processos:

- AB: compressão rápida (adiabática) de uma mistura de ar com vapor de gasolina, de um volume inicial V_0 para V_0/r ($r \equiv$ taxa de compressão, ou seja, $r = V_A/V_B$).
- BC: aquecimento isométrico devido à ignição.
- CD: expansão adiabática dos gases aquecidos, movendo o pistão.
- DA: rejeição isométrica de calor, representando a queda de pressão associada à exaustão dos gases da combustão.

Vamos apresentar uma versão idealizada daquela que ocorre em um motor a gasolina de 4 tempos, esquematizando pelo diagrama $P - V$ abaixo:

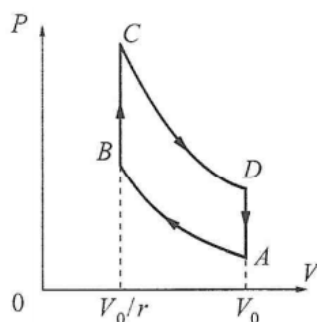


Figura 34: Diagrama $P - V$ para o ciclo Otto.

Considerando que toda mistura seja um gás ideal de coeficiente adiabático igual a γ , vamos demonstrar que o rendimento do ciclo é dado por:

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}$$

2.7.2. Ciclo de Joule

O ciclo de Joule é composto por duas adiabáticas e duas isobáricas. Podemos ele representar ele da seguinte forma:

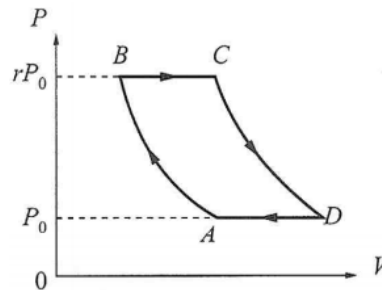


Figura 35: Diagrama $P - V$ do ciclo Joule.

Neste ciclo, temos os seguintes processos:

- AB e CD são adiabáticas, uma idealização do que ocorre em uma turbina a gás.
- BC e DA representam aquecimento e resfriamento, respectivamente, a pressão constante.
- A taxa de compressão é definida como $r = P_B/P_A$.

Assim, o rendimento para o ciclo de Joule é dado por:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

2.7.3. Ciclo Diesel

O ciclo Diesel representa, de forma idealizada, o funcionamento de um outro tipo de moto a combustão interna, que é comumente utilizado em motores a diesel de caminhões e utilitários. Nele a ignição do combustível é feita pelo próprio aquecimento devido a compressão.

Esse ciclo foi concebido pelo engenheiro alemão Rudolf Diesel em 1897, e permite taxas de compressão maiores que as dos motores que funcionam com o ciclo Otto.

Podemos representar um ciclo Diesel de quatro tempos da seguinte forma:

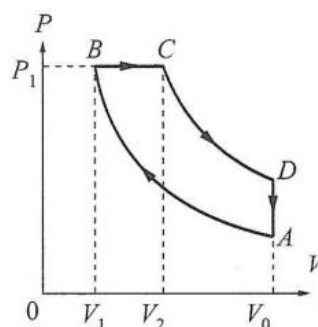


Figura 36: Diagrama $P - V$ do ciclo Diesel.

Neste ciclo, AB e CD são adiabáticas, a ignição ocorre a pressão constante (etapa BC), sem a necessidade de uma faísca. Chamamos de $r_c = V_0/V_1$ a taxa de compressão entre o volume máximo e o volume mínimo. Além disso, denominamos por taxa de expansão adiabática a razão $r_e = V_0/V_2$.

Vamos provar que o rendimento de um ciclo Diesel é expresso por:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \right) = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\left(\frac{1}{r_e} \right)^\gamma - \left(\frac{1}{r_c} \right)^\gamma}{\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_c}}$$

3. Irreversibilidade, desordem e entropia

Como vimos, utilizamos bastante os enunciados da segunda lei para descrever processos reversíveis em máquinas térmicas e refrigeradores. Entretanto, processos irreversíveis, como por exemplo um copo de vidro caindo no chão, não são descritos pela segunda lei. Contudo, existe algo em comum nos processos reversíveis – o sistema e seu ambiente caminham para um estado menos ordenado.

Existe uma função termodinâmica chamada de **entropia**, representada pela letra S , que é uma medida do grau de desordem de um sistema.

A entropia S é uma função de estado de um sistema assim como a pressão, o volume, a temperatura e a energia interna.

Dizemos que a variação dS da entropia de um sistema, ao passar de um estado para outro é definido como:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Em que dQ_{rev} é o calor absorvido pelo sistema em um processo reversível. Caso $dQ_{rev} < 0$, então a variação de entropia do sistema tem valor negativo, ou seja, a entropia do sistema diminuiu.

Observação: o termo dQ_{rev} não implica que uma transferência de calor reversível deva ocorrer para que a varie a entropia de um sistema. Existem muitas possibilidades nas quais ocorre variação de entropia de um sistema enquanto não há transferência de calor, como por exemplo, o caso de uma caixa contendo gás que colide com uma parede.

Vimos pela definição, $dS = dQ_{rev}/T$, uma maneira simples para calcular a diferença de temperatura entre dois estados de um sistema. Contudo, como mencionamos, entropia é uma função de estado, a variação de entropia quando o sistema se move de um estado inicial para o estado final depende apenas dos estados iniciais e finais do sistema, ou seja, independe do processo pelo qual o sistema passou.

Dessa forma, se S_1 é a entropia do sistema quando ele está no estado 1 e S_2 no estado 2, então a diferença de entropia $\Delta S = S_2 - S_1$ é dada pela integral $\int_1^2 dQ/T$ para qualquer caminho (processo) reversível que leve o sistema do estado 1 para o estado 2. Mas calma, nosso objetivo aqui não é sair calculando integral ao longo de caminho para todo lado. Não é objetivo do vestibular, mas é importante conhecermos alguns resultados, que serão apresentados aqui.

3.1. Entropia de um gás ideal

Vamos aqui **verificar** que dQ_{rev}/T é uma diferencial de uma função de estado para um gás ideal (ainda que dQ_{rev} não seja função de estado). A prova de que entropia é uma função de estado foge do nosso escopo de curso, visando nossos vestibulares.

Considere um processo reversível quase-estático arbitrário no qual um gás ideal absorve uma quantidade de calor dQ_{rev} . Pela primeira lei, dQ_{rev} pode se relacionar com o trabalho realizado sobre o gás ($d\tau_{sobre\ o\ gás} = -PdV$ ou $d\tau_{pelo\ gás} = PdV$) e a energia interna do gás dU , de acordo com a relação:

$$dU = dQ_{rev} + d\tau_{sobre\ o\ gás} = dQ_{rev} - PdV$$

Como vimos, para um gás ideal, a energia interna é expressão em termos da capacidade térmica a volume constante, $dU = C_V dT$, e a pressão pode ser dada pela equação geral dos gases, $P = \frac{nRT}{V}$. Então:

$$dU = dQ_{rev} - PdV$$

$$C_V dT = dQ_{rev} - nRT \frac{dV}{V} \quad (eq. 3.1\ a)$$

A equação 3.1 a não pode ser integrada diretamente, já que T depende de V e C_V depende de T . Isso mostra como dQ_{rev} não é uma diferencial de uma função de estado. Entretanto, quando dividimos por T , obtemos que:

$$C_V \frac{dT}{T} = \frac{dQ_{rev}}{T} - nR \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Dado que C_V depende apenas da temperatura e como $dS = dQ_{rev}/T$ função de estado, ou seja, não depende do caminho, então podemos dizer que:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (eq. 3.1\ b)$$

Por simplicidade, podemos considerar C_V constante nos intervalos trabalhados nos exercícios. Então, integrando a equação 3.1 b do estado 1 para o estado 2, chegamos que:

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

3.1.1. Variação de entropia para uma expansão isotérmica de um gás ideal

Dado um gás ideal que sofre uma expansão isotérmica, $T_2 = T_1$, então a variação de entropia é:

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Mas, $T_2 = T_1$, portanto $\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln 1 = 0$. Portanto:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Como estamos falando de uma expansão, $V_2 > V_1$ implicando $\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$. Portanto, a variação de entropia é positiva. Durante este processo, a quantidade de calor Q_{rev} é liberada pelo reservatório e é absorvida pelo gás. Podemos calcular esse calor utilizando a primeira lei:

$$\Delta U = Q_{rev} - \tau_{pelo\ gás} \Rightarrow 0 = Q_{rev} - \tau_{pelo\ gás} \Rightarrow Q_{rev} = \tau_{pelo\ gás}$$

$$\Rightarrow Q_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\therefore Q_{rev} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Note que a variação da entropia do gás é $+Q_{rev}/T$. Observe ainda que a quantidade calor liberada pelo reservatório à temperatura T é Q_{rev} , portanto, a variação de entropia do reservatório é $-Q_{rev}/T$. Logo, a variação de entropia do universo (*gás + reservatório*) é zero. Chamamos de universo o conjunto formado pelo sistema referido em estudo, junto com sua vizinhança.

Este resultado ilustra um resultado geral:

Em um processo **reversível**, a variação da entropia do universo é zero.

3.1.2. Variação de entropia para uma expansão livre de um gás ideal.

Considere o esquema abaixo que representa uma expansão livre, onde o gás inicialmente confinado em um compartimento do reservatório está conectado a um outro, por intermédio de uma válvula.

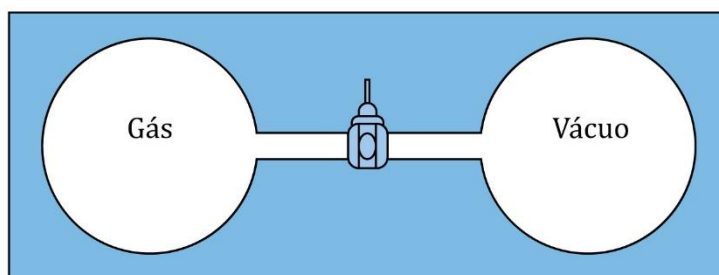


Figura 37: Expansão livre de um gás. Ao abrir a válvula, o gás se expande rapidamente para dentro da câmara de vácuo. Nesse experimento, nenhum trabalho é realizado sobre o gás e o sistema está todo termicamente isolado. Assim, as energias internas inicial e final do gás são iguais.

Ao abrir a válvula, rapidamente o gás entra no compartimento vazio, até que o gás atinja o equilíbrio térmico. Como vimos, nenhum trabalho é realizado sobre o gás e nenhum calor é absorvido ou liberado por ele, então a energia interna final é igual a energia interna inicial.

Se o gás é ideal, então sua energia interna depende apenas da temperatura e, portanto, a temperatura final será igual a temperatura inicial.

Como não há transferência de calor, poderíamos ser induzidos a pensar que não ocorre variação de entropia. Contudo, este processo não é reversível e, assim, não podemos aplicar $\int dQ/T$ para calcular a variação de entropia.

Mas, em uma expansão livre os estados inicial e final do gás são os mesmos que para o gás na expansão isotérmica que acabamos de discutir.

Já mencionamos e vamos reforçar:

.....
A variação de entropia de um sistema é uma função de estado, portanto depende apenas dos estados inicial e final, isto é, independe do caminho (processo). Portanto, a variação de entropia do gás para a expansão livre é a mesma que para a expansão isotérmica.
.....

Dado que o volume inicial do gás V_1 e o volume final V_2 , a variação da entropia do gás em uma expansão livre pode ser calculada por:

$$\Delta S_{\text{gás}} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Neste processo, não há variações na vizinhança e, logo, a variação da entropia do gás também é a variação da entropia do universo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Note que $V_2 > V_1$, então $\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$, ou seja, a variação da entropia do universo para este processo irreversível é positiva. Dizemos que a entropia do universo aumenta. Isto também resultou em um enunciado geral:

.....
Em um processo irreversível, a entropia do universo aumenta.
.....

Este resultado mostra que um gás não se contrai livremente para um volume menor. Assim, podemos enunciar de outra forma a segunda lei da termodinâmica:

.....
Para qualquer processo, a entropia do universo nunca diminui.
.....

ESCLARECENDO!



9)

Calcule a variação de entropia (ΔS) para a expansão livre de 0,5 mols de um gás ideal, em que $V_1 = 2,0 \text{ L}$ e $V_2 = 4,0 \text{ L}$.

Comentários:

Como vimos, em uma expansão livre, a variação da entropia pode ser calculada como em uma expansão isotérmica. Logo:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0,5 \text{ (mol)} \cdot 8,31 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot \ln\left(\frac{4,0}{2,0}\right) \therefore \boxed{\Delta S = 2,9 \text{ J/K}}$$

3.1.3. Variação da entropia para processos à pressão constante

Considere uma substância sendo aquecida da temperatura T_1 até a temperatura T_2 à pressão constante, então o calor absorvido dQ pode ser escrito como:

$$dQ = C_p dT$$

Na transferência de calor a pressão constante, podemos fazer uma boa aproximação considerando que temos um grande número de reservatórios térmicos com temperaturas variando desde um valor ligeiramente maior do que T_1 até T_2 e, com isso, teremos uma transferência de calor reversível.

Se o calor dQ é absorvido de maneira reversível, a variação da entropia da substância é:

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

Considerando que C_p é praticamente constante para o intervalo de temperatura trabalhado, temos:

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \therefore \boxed{\Delta S = C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}$$

ESCLARECENDO!

**10)**

Considere uma quantidade de 1,00 kg de água, a $T_1 = 40^\circ\text{C}$, é adicionada a 2,00 kg de água, a $T_2 = 70^\circ\text{C}$, em um calorímetro ideal, à pressão constante de 1,00 atm.

- a) calcule a variação de entropia do sistema.
- b) determine a variação da entropia do universo.

Comentários:

a) inicialmente, precisamos encontrar qual será a temperatura de equilíbrio térmico quando misturamos as duas partes. Pelo balanço energético, temos que:

$$\sum Q = 0 \Rightarrow m_1 \cdot c_p \cdot (T_e - T_1) + m_2 \cdot c_p \cdot (T_e - T_2) = 0$$
$$T_e = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{1 \cdot 40 + 2 \cdot 70}{1 + 2} \therefore \boxed{T_e = 60^\circ\text{C}}$$

considerando o processo como sendo reversível isobárico, a variação de entropia do sistema é dada pela soma das variações de entropia de cada parte. Então:

$$\Delta S_1 = C_P \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_1}\right) = m_1 \cdot c_P \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_1}\right) = (1,00 \text{ kg}) \cdot \left(4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \cdot \ln\left(\frac{60 + 273}{40 + 273}\right)$$

$$\Delta S_1 = 0,260 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S_2 = C_P \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_1}\right) = m_2 \cdot c_P \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_1}\right) = (2,00 \text{ kg}) \cdot \left(4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right) \cdot \ln\left(\frac{60 + 273}{70 + 273}\right)$$

$$\Delta S_2 = -0,124 \text{ kJ/K}$$

Assim:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 0,260 + (-0,124)$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = +0,136 \text{ kJ/K}$$

b) como o calorímetro é ideal, logo, ele tem capacidade térmica desprezível e não trocado calor com a vizinhança, ou seja, ele está isolado, então a vizinhança permanece inalterada:

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = 0$$

Portanto, a variação da entropia do universo será dada pela soma da variação da entropia da vizinhança com a variação da entropia do sistema:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{vizinhança}} + \Delta S_{\text{sistema}} \Rightarrow \Delta S_{\text{universo}} = +0,136 \text{ kJ/K}$$

3.1.4. Variação de entropia para uma colisão perfeitamente inelástica

Dizemos que uma colisão é perfeitamente inelástica quando a velocidade relativa de afastamento dos corpos é nula, os corpos não se separam após a colisão.

Nesse tipo de choque, a energia mecânica é convertida em energia térmica interna, portanto, ele é irreversível. Logo, a entropia do universo (sistema mais vizinhanças) deve aumentar.

Por exemplo, considere um pequeno bloco de massa m caindo de uma altura h e sofrendo uma colisão totalmente inelástica com o solo. Supondo que ele seja solto de uma altura pequena, onde podemos considerar que a aceleração da gravidade não varie e que a temperatura é praticamente constante, então podemos considerar que o bloco, o solo e a atmosfera local seja nosso sistema termicamente isolado, ou seja, não há absorção ou liberação de calor pelo sistema.

Note que ao soltar o bloco de uma altura h , a energia interna variou de uma quantidade igual a mgh . Essa quantidade é a mesma variação que ocorreria caso somássemos calor $Q = mgh$ ao sistema à temperatura T .

Dessa forma, a variação de entropia do sistema pode ser expressa por:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{mgh}{T}$$

Como consideramos que nosso sistema é termicamente isolado, a vizinhança permanece inalterada e, portanto:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{vizinhança} + \Delta S_{sistema}$$

$$\Delta S_{universo} = 0 + \frac{mgh}{T} \therefore \boxed{\Delta S_{universo} = \frac{mgh}{T}}$$

3.1.5. Variação de entropia para transferência de calor de um reservatório para outro

Lembrando que a transferência de calor de um reservatório para outro é um processo irreversível, portanto, é esperado que a entropia do universo aumente. Seja um processo simples de transferência de calor Q da fonte quente (T_Q) para uma fonte fria (T_F). Podemos determinar o estado de uma fonte pela sua energia interna e pela sua temperatura.

A variação de entropia de uma fonte, ocasionada pela transferência de calor, não depende de o processo ser reversível ou não. **Entropia é função de estado!** Assim, se uma quantidade de calor Q é absorvida por um reservatório à temperatura T , então a entropia do reservatório tem um acréscimo de Q/T .

Por outro lado, se uma quantidade de calor Q é liberada por um reservatório à temperatura T , então a entropia do reservatório tem um decréscimo de Q/T .

Como no nosso caso de transferência de calor o reservatório quente libera calor, então:

$$\Delta S_{Quente} = -\frac{Q}{T_Q}$$

Portanto, o reservatório frio, que absorve calor, terá variação de entropia dada por:

$$\Delta S_{Frio} = +\frac{Q}{T_F}$$

Sendo assim, a variação resultante da entropia do universo é expressa por:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{Frio} + \Delta S_{Quente} \Rightarrow \Delta S_{universo} = \frac{Q}{T_F} - \frac{Q}{T_Q}$$

Note que como $T_F < T_Q$ e $T_Q, T_F > 0$, então $\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_Q} > 0$, portanto $\frac{Q}{T_F} - \frac{Q}{T_Q} > 0$, ou seja, $\Delta S_{universo} > 0$. Lembre-se que aqui a temperatura utilizada deve estar na escala absoluta, isto é, temperatura em Kelvin.

3.1.6. Variação de entropia para um ciclo de Carnot

Por definição, o ciclo de Carnot é um ciclo reversível, portanto, a variação de entropia do universo após cumprir um ciclo deve ser igual a zero. De fato, vimos que:

$$\frac{Q_Q}{T_Q} - \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

Observação: ao escrevermos que $\frac{Q_Q}{T_Q} - \frac{Q_F}{T_F} = 0$ consideramos apenas o valor absoluto de Q_F . A variação de entropia de cada reservatório pode ser expressa por:

$$\Delta S_{Frio} = + \frac{Q_F}{T_F} \text{ e } \Delta S_{quente} = - \frac{Q_Q}{T_Q}$$

Portanto, temos que:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{máquina} + \Delta S_{quente} + \Delta S_{Frio}$$

$$\Delta S_{universo} = 0 + \left(- \frac{Q_Q}{T_Q} \right) + \frac{Q_F}{T_F}$$

$$\boxed{\Delta S_{universo} = 0}$$

Conforme o esperado, a variação da entropia do universo é zero.

Observação: a variação de entropia associada à energia transferida como trabalho da máquina de Carnot para sua vizinhança foi desprezada. Se este trabalho é utilizado para realizar algum processo ordenado, então não há variação de entropia. Entretanto, caso este trabalho seja utilizado para empurrar um bloco sobre uma mesa com atrito, por exemplo, então há um aumento adicional de entropia associado a este trabalho.



11)

Em um ciclo de Carnot, uma máquina absorve 200 joules de um reservatório a 500 K, realiza trabalho e libera calor para um reservatório a 400 K. Determine a variação de entropia de cada reservatório em cada ciclo e mostre, claramente, que a variação de entropia do universo é zero neste processo reversível.

Comentários:

Inicialmente, devemos calcular a variação da entropia de cada reservatório:

$$\Delta S_{500} = - \frac{Q_Q}{T_Q} = - \frac{200}{500} = -0,400 \frac{\text{J}}{\text{K}} \Rightarrow \Delta S_{400} = \frac{Q_F}{T_F}$$

Como estamos trabalhando com um ciclo reversível, então:

$$\frac{Q_Q}{T_Q} = \frac{Q_F}{T_F} \Rightarrow \frac{200}{500} = \frac{Q_F}{400} \Rightarrow Q_F = 160 \text{ J}$$

Note que para o cálculo, apenas trabalho com o valor absoluto da quantidade de calor trocada. Então:

$$\Delta S_{400} = \frac{160}{400} = +0,400 \text{ J/K}$$

Dessa forma, vemos claramente que a variação da entropia do universo é zero:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{500} + \Delta S_{400} = (-0,400) + (0,400) = 0$$

3.1.7. O diagrama $T \times S$ no ciclo de Carnot

Vimos anteriormente o diagrama $P \times V$ do ciclo de Carnot. Agora, vamos esboçar o gráfico da temperatura pela entropia.

Como bem sabemos, o ciclo de Carnot é composto de uma expansão isotérmica reversível de 1 para 2, de uma expansão adiabática reversível de 2 para 3, de uma compressão isotérmica reversível de 3 para 4 e, finalmente, de uma compressão adiabática reversível.

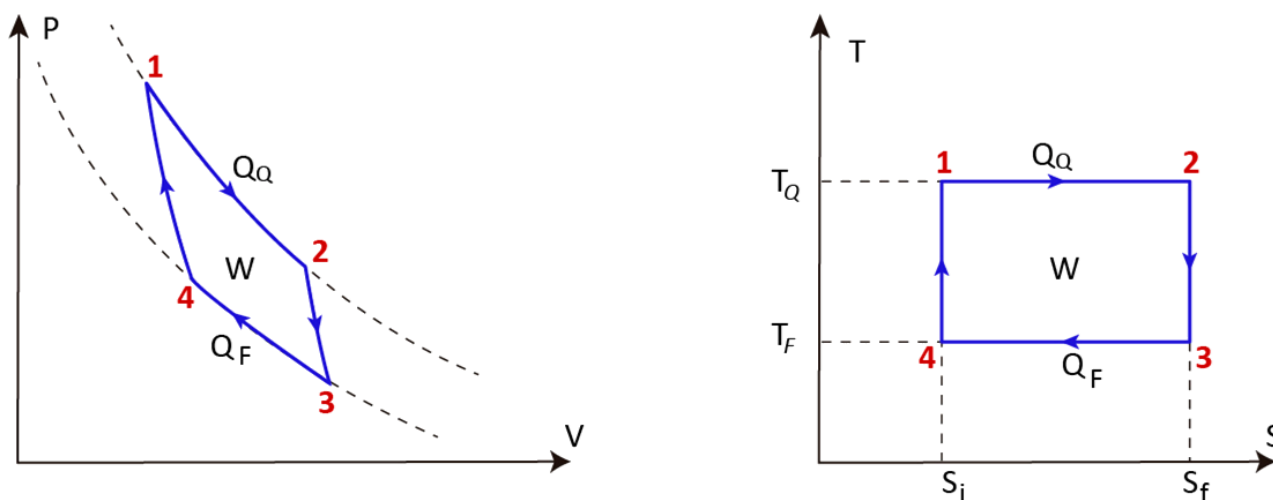


Figura 38: Ciclo de Carnot nos diagramas P-V e T-S.

Note que nos processos isotérmicos, o calor é absorvido ou liberado de maneira **reversível** e, assim, a entropia aumenta e diminui, entretanto, a temperatura permanece constante. Já nos processos adiabáticos, a temperatura varia, mas como $\Delta Q_{rev} = 0$, isto é, S é constante.

Observe ainda que o ciclo de Carnot é um retângulo no diagrama $T \times S$.

3.1.8. Entropia e a disponibilidade de energia

Em processo irreversível a energia é conservada, entretanto, parte dessa energia torna-se indisponível para a realização de trabalho e dizemos que é “perdida”. Por exemplo, se um corpo cai no chão de uma altura h , a variação de entropia do universo é dada por mgh/T .

Antes do corpo cair, ele estava a uma altura h . Assim, sua energia potencial (mgh) poderia ter sido aproveitada para realizar trabalho. Entretanto, se a colisão for inelástica com o chão, então a energia potencial gravitacional não estará mais disponível para realização de trabalho aproveitável, já que ela se transformou em energia térmica desordenada do bloco e de sua vizinhança.

Se $\Delta S_{universo} = mgh/T$, então a energia que se tornou indisponível é dada por:

$$mgh = T \cdot \Delta S_{universo}$$

Este resultado pode ser enunciado de uma forma mais geral:

Em processo irreversível, a quantidade de energia igual a $T \cdot \Delta S_{universo}$ torna-se indisponível para a realização de trabalho, em que T é a temperatura do reservatório mais frio disponível.

Este é o custo da irreversibilidade. Dizemos que o “trabalho perdido” é expresso por:

$$\tau_{perdido} = T \cdot \Delta S_{universo}$$

ESCLARECENDO!



12)

Uma caixa tem $1,2 \text{ kg}$ de massa e desliza com velocidade de 2 m/s antes de colidir com uma parede e parar. A temperatura da caixa, mesa e vizinhança é de 300 K e praticamente não varia até a caixa atingir o repouso. Calcule a variação de entropia do universo.

Comentários:

Inicialmente, a energia mecânica da caixa é a energia cinética ($\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$) e esta energia é transformada em energia interna do sistema caixa-parede-vizinhança. Assim, a quantidade de calor Q absorvida, de maneira reversível, pelo sistema caixa-parede pode ser escrita como:

$$Q = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Portanto, a variação da entropia do universo é de:

$$\Delta S_{universo} = \frac{Q}{T} = \frac{\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2}{T} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 1,2 \cdot 2^2}{300} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{universo} = 0,008 \text{ J/K}}$$

Observação:

Nesse exercício a energia foi conservada, mas a energia $\tau_{perdido} = T \cdot \Delta S_{universo} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ não está mais disponível para realizar trabalho.

Note que quando discutimos a expansão livre, vimos que a capacidade de realização de trabalho foi completamente perdida. No caso, a $\Delta S_{universo}$ foi de $n \cdot R \cdot \ln(V_2/V_1)$, tal que o trabalho perdido foi de $\tau_{perdido} = T \cdot \Delta S_{universo} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(V_2/V_1)$.

Essa quantidade $n \cdot R \cdot T \cdot \ln(V_2/V_1)$ poderia ser utilizada para realizar trabalho aproveitável se o gás tivesse sofrido uma expansão quase-estática e isotérmica de V_1 até V_2 .

Caso o calor Q liberado por um reservatório quente fosse absorvido por um reservatório frio, a variação de entropia do universo e o trabalho perdido estariam relacionados da seguinte forma:

$$\tau_{perdido} = T_F \cdot \Delta S_{universo} = T_F \left(\frac{Q}{T_F} - \frac{Q}{T_Q} \right) = Q \left(1 - \frac{T_F}{T_Q} \right)$$

Claramente, vemos que este trabalho poderia ser utilizado em uma máquina de Carnot funcionando entre os reservatórios em questão, que retira calor Q da fonte quente e realiza trabalho $\tau = \eta \cdot Q$, onde $\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$.

3.1.9. O demônio de Maxwell

Em 1867, James Clerk Maxwell formulou um experimento puramente teórico. O experimento teórico está baseado na expansão livre de um gás de Joule. Como vimos, a expansão livre consiste em duas câmeras, em que a câmera A contém uma certa quantidade de gás, em um determinado estado (P , V e T). Na segunda câmera contém apenas um vácuo. Ligando as duas câmeras existe uma portinha que pode abrir e fechar, segundo os comandos de um operador.

Em um dado momento, a portinha é aberta e o gás da primeira câmera se expande preenchendo todas as câmeras. Após estabelecido o equilíbrio, a pressão em cada câmera é metade da pressão inicial no compartimento a esquerda.

Como sabemos, a expansão de Joule é formalmente irreversível, já que não tem como o gás voltar a câmera inicial espontaneamente, isto é, sem a realização de trabalho sobre o gás. Ou será que existe alguma forma de fazer o gás voltar a primeira câmera sem realizar trabalho?

Pensando nisso, Maxwell imaginou que a portinha poderia ser operada por uma criatura microscópica muito inteligente, denominada hoje como demônio de Maxwell, que seria capaz de observar, individualmente, as moléculas se movendo próximo a portinha, como na figura abaixo:

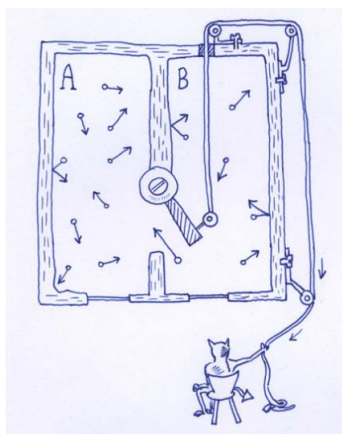


Figura 39: O demônio de Maxwell observa as moléculas nas câmeras A e B e inteligentemente abre e fecha a válvula que conecta as câmeras. O demônio é, portanto, capaz de reverter a expansão livre de Joule e deixar as moléculas irem apenas de B para A e, dessa forma, aparentemente contraria a segunda lei da Termodinâmica.

Se o demônio vê uma molécula de gás direcionar-se da segunda para a primeira câmera, rapidamente ele abre a portinha e, então, imediatamente ele fecha a passagem, deixando apenas que a molécula atravesse nesse sentido. Caso ele encontrar uma molécula de gás indo da primeira para a segunda câmera, então ele mantém a porta fechada.

Note que o demônio não faz trabalho sobre o gás e ainda certifica que todas as moléculas irão da segunda para a primeira câmera. Então, ele cria uma diferença de pressão entre os dois compartimentos onde não existia antes do demônio começar as travessuras dele.

Agora, podemos empregar um demônio semelhante ao primeiro que faz moléculas quentes irem no caminho errado, ou seja, o fluxo de calor seria do “frio” para o “quente”. Assim, seria como se o demônio pudesse causar uma diminuição na entropia do sistema, sem aumentar a entropia de qualquer uma das partes. Com isso, o demônio de Maxwell surge para zombar da segunda lei da termodinâmica. Como lidar com esse impasse?

Uma ideia inicial foi que o demônio precisaria fazer medições de onde todas as moléculas estão e para fazer isto, ele necessitaria iluminar as moléculas. Então o processo de observação das moléculas poderiam ser o caminho para nos livrar do demônio de Maxwell.

Entretanto, esta ideia não verificou ser correta quando ela foi formulada ser possível para detectar uma molécula com uma certa pequena quantidade de trabalho e dissipação de energia. Notavelmente, essa ideia mostra que o demônio precisa ter uma memória para operar (para que ele possa lembrar onde ele observou a molécula e qualquer outro resultado de medida no processo).

Com isso, a ação de guardar informação está associada com o aumento de entropia e isto compensa qualquer decréscimo de entropia que o demônio possa ser capaz de causar no sistema.

De fato, o demônio é um tipo de aparelho computacional que processa e guarda informações sobre o mundo. É possível criar um processo computacional que ocorre de forma reversível e, portanto, não aumenta a entropia associada a ele.

Contudo, a ação de corrigir as informações é irreversível. Apagar informações sempre está associado ao aumento de entropia. O demônio de Maxwell pode operar reversivelmente, mas somente se ele tem um grande disco rígido para que ele não precise limpar o espaço e continuar trabalhando. Então, podemos dizer que o demônio de Maxwell ilustra, maravilhosamente, a conexão entre entropia e informação.

3.1.10. Entropia e probabilidade

Como já mencionamos, entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema. Assim, surge uma ideia natural de relacioná-la com probabilidade.

Dizemos que um estado mais ordenado possui uma probabilidade de situações possíveis de suas moléculas mais baixa que um estado menos ordenado.

Em um processo irreversível, dizemos que o universo se desloca de um estado de probabilidade baixa para outro de probabilidade relativamente alta. Por exemplo, um gás que se expande livremente de um volume V para um volume final $2V$. A variação da entropia do universo pode ser calculada por:

$$\Delta S_{universo} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = n \cdot R \cdot \ln 2$$

Afinal, por que o gás não se contrai, espontaneamente, de volta ao seu volume inicial? Note que a contração não violaria a primeira lei da termodinâmica, pois não há variação de energia envolvida.

O motivo pelo qual o gás não se contrai até o volume inicial é meramente porque isso seria extremamente improvável.

Por exemplo, seja um gás constituído por apenas 10 moléculas, ocupando uma caixa. Qual a probabilidade de que todas as 10 moléculas estejam na metade esquerda do cubo, em um dado momento?

A probabilidade de que uma certa molécula esteja na metade esquerda do reservatório é de $\frac{1}{2}$. A probabilidade de que duas moléculas estejam na metade esquerda, em um dado instante é $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Ou

a molécula está na parte esquerda ou ela está na parte direita. Uma dada molécula está na parte esquerda não depende de outra molécula, consideramos que sejam eventos independentes.

Não é difícil de perceber que para o caso de 10 moléculas, a probabilidade de que as dez estejam no lado esquerdo, em um dado instante, é dada por:

$$p = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdots \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{1}{1024}$$

Note que a probabilidade deste evento é baixíssima. Entretanto, não ficaríamos surpreso ao ver as dez moléculas do lado esquerdo, pois embora a probabilidade seja muito pequena, esse evento é possível matematicamente.

Caso as 10 moléculas sejam distribuídas aleatoriamente e, em um dado instante, encontrarmos todas elas na metade esquerda do volume inicial, a entropia do universo teria diminuído de $n \cdot R \cdot \ln 2$. Claro que esse decréscimo seria muito pouco, já que nossa caixa tem apenas dez moléculas.

Note que este evento violaria o enunciado da segunda lei, pois a entropia do universo nunca diminui. Aqui, vemos que se desejamos utilizar a segunda lei a sistemas microscópicos, como o nosso exemplo constituído por pouquíssimas moléculas, devemos considerar a segunda lei como um enunciado probabilístico.

Matematicamente, podemos dizer que a probabilidade de um gás se contrair espontaneamente para um volume menor ($V_f < V_i$) é dada por:

$$p = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

Em que N representa o número de moléculas. Manipulando algebricamente, temos:

$$\ln p = \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Rightarrow \ln p = N \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Rightarrow \ln p = n \cdot N_A \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Nos quais n é o número de mols e N_A é o número de Avogadro. Com isso, podemos reescrever a variação de entropia do gás neste processo:

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Rightarrow \Delta S = n \cdot R \cdot \frac{\ln p}{n \cdot N_A} \Rightarrow \Delta S = \frac{R}{N_A} \ln p \therefore \boxed{\Delta S = k \cdot \ln p}$$

Em que $k = R/N_A$ é a constante de Boltzmann. Parece estranho aprender que processos irreversíveis, como por exemplo a transferência espontânea de calor de um reservatório frio para um quente, não são impossíveis, mas, sim, improváveis.

Além disso, vimos que a termodinâmica é aplicável apenas a sistemas macroscópicos, ou seja, sistemas que possuem um grande número de moléculas. Assim, quando aumentamos o número de moléculas de um sistema, a probabilidade de ocorrência de um processo para o qual a entropia do universo diminui reduz drasticamente.

Dizemos que para sistemas macroscópicos a probabilidade de um processo resultar um decréscimo de entropia do universo é tão pequena que a distinção de improvável e impossível não tem mais sentido.



4. Lista de questões

1. (ITA - 2001)

Um centímetro cúbico de água passa a ocupar 1671 cm^3 quando evaporado à pressão de $1,0 \text{ atm}$. O calor de vaporização a essa pressão é de 539 cal/g . O valor que mais se aproxima do aumento de energia interna da água é:

- a) 498 J. b) 2082 cal. c) 498 J. d) 2082 J. e) 2424 J.

2. (ITA - 2002)

Uma máquina térmica reversível opera entre dois reservatórios térmicos e temperaturas 100°C e 127°C , respectivamente, gerando gases aquecidos para acionar uma turbina. A eficiência dessa máquina é melhor representada por:

- a) 68%. b) 6,8%. c) 0,68%. d) 21%. e) 2,1%.

3. (ITA-2003)

Considerando um buraco negro como um sistema termodinâmico, sua energia interna U varia com a sua massa M de acordo com a famosa relação de Einstein:

$$\Delta U = \Delta M \cdot c^2$$

Stephen Hawking propôs que a entropia S de um buraco negro depende apenas de sua massa e de algumas constantes fundamentais da natureza. Desta forma, sabe-se que uma variação de massa acarreta uma variação de entropia dada por:

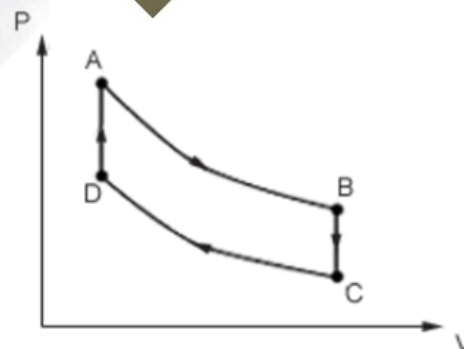
$$\frac{\Delta S}{\Delta M} = \frac{8\pi G M k_B}{hc}$$

Supondo que não haja realização de trabalho com a variação de massa, assinale a alternativa que melhor representa a temperatura absoluta T do buraco negro.

- a) $T = hc^3/GMk_B$. b) $T = 8\pi Mc^2/k_B$.
c) $T = Mc^2/8\pi k_B$. d) $T = hc^3/8\pi GMk_B$.
e) $T = 8\pi hc^3/GMk_B$.

4. (ITA-2003)

Uma certa massa de gás ideal realiza o ciclo ABCD de transformações, como mostrado no diagrama pressão x volume da figura. As curvas AB e CD são isotermas. Pode-se afirmar que:



- o ciclo ABCD corresponde a um ciclo de Carnot.
- o gás converte trabalho em calor ao realizar o ciclo.
- nas transformações AB e CD o gás recebe calor.
- nas transformações AB e BC a variação da energia interna do gás é negativa.
- na transformação DA o gás recebe calor, cujo valor é igual à variação da energia interna.

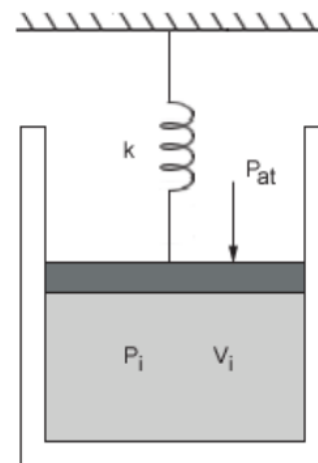
5. (ITA-2003)

Calcule a variação de entropia quando, num processo à pressão constante de $1,0 \text{ atm}$, se transforma integralmente em vapor $3,0 \text{ kg}$ de água que se encontra inicialmente no estado líquido, à temperatura de 100°C .

Dado: calor de vaporização da água: $L_v = 5,4 \cdot 10^5 \text{ cal/kg}$.

6. (ITA-2003)

A figura mostra um recipiente, com êmbolo, contendo um volume inicial V_i de gás ideal, inicialmente sob uma pressão P_i igual à pressão atmosférica, P_{at} . Uma mola não deformada é fixada no êmbolo e num anteparo fixo. Em seguida, de algum modo é fornecida ao gás uma certa quantidade de calor Q . Sabendo que a energia interna do gás é $U = (3/2)PV$, a constante da mola é k e a área da seção transversal do recipiente é A , determine a variação do comprimento da mola em função dos parâmetros intervenientes. Despreze os atritos e considere o êmbolo sem massa, bem como sendo adiabáticas as paredes que confinam o gás.



7. (ITA-2004)

Um recipiente cilíndrico vertical é fechado por meio de um pistão, com $8,00 \text{ kg}$ de massa e $60,0 \text{ cm}^2$ de área, que se move sem atrito. Um gás ideal, contido no cilindro, é aquecido de 30°C a 100°C , fazendo o pistão subir $20,0 \text{ cm}$. Nesta posição, o pistão é fixado, enquanto o gás é resfriado até sua temperatura inicial. Considere que o pistão e o cilindro se encontram expostos à pressão atmosférica. Sendo Q_1 o calor adicionado ao gás durante o processo de aquecimento e Q_2 , o calor retirado durante o resfriamento, assinale a opção correta que indica a diferença $Q_1 - Q_2$.

- 136 J.
- 120 J.
- 100 J.
- 16 J.
- 0 J.

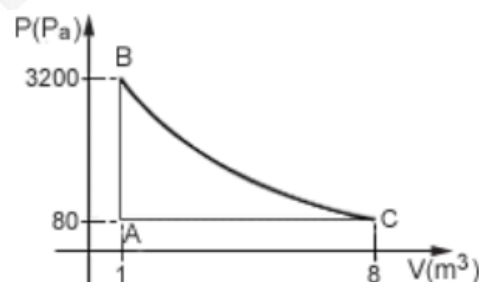
8. (ITA-2004)

A linha das neves eternas encontra-se a uma altura h_0 acima do nível do mar, onde a temperatura do ar é 0°C . Considere que, ao elevar-se acima do nível do mar, o ar sofre uma expansão adiabática que obedece a relação $\frac{\Delta p}{p} = \frac{7}{2} \frac{\Delta T}{T}$, em que p é a pressão e T , a temperatura. Considerando o ar um gás ideal de massa molecular igual a $30u$ (unidade de massa atômica) e a temperatura ao nível do mar igual a 30°C , assinale a opção que indica aproximadamente a altura h_0 da linha das neves.

- 2,5 km.
- 3,0 km.
- 3,5 km.
- 4,0 km.
- 4,5 km.

9. (ITA-2004)

Uma máquina térmica opera com um mol de um gás monoatômico ideal. O gás realiza o ciclo ABCA, representado no plano PV, conforme mostra a figura. Considerando que a transformação BC é adiabática, calcule:



- A eficiência da máquina.
- A variação da entropia na transformação BC.

10. (ITA-2004)

Duas salas idênticas estão separadas por uma divisória de espessura $L = 5,0 \text{ cm}$, área $A = 100 \text{ m}^2$ e condutividade térmica $k = 2,0 \text{ W/mK}$. O ar contido em cada sala encontra-se, inicialmente, à temperatura $T_1 = 47^\circ\text{C}$ e $T_2 = 27^\circ\text{C}$, respectivamente. Considerando o ar como um gás ideal e o conjunto das duas salas um sistema isolado,

calcule:

- O fluxo de calor através da divisória relativo às temperaturas iniciais T_1 e T_2 .
- A taxa de variação de entropia $\Delta S/\Delta t$ no sistema no início da troca de calor, explicando o que ocorre com a desordem do sistema

11. (ITA – 2007)

A água de um rio encontra-se a uma velocidade inicial V constante, quando despenca de uma altura de 80 m , convertendo toda a sua energia mecânica em calor. Este calor é integralmente absorvido pela água, resultando em um aumento de 1 K de sua temperatura. Considerando $1 \text{ cal} \cong 4 \text{ J}$, aceleração da gravidade $g = 10 \text{ m/s}^2$ e calor específico da água $c = 1,0 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, calcula-se que a velocidade inicial da água V é de

- $10\sqrt{2} \text{ m/s}$.
- 20 m/s .
- 50 m/s .
- $10\sqrt{32} \text{ m/s}$.
- 80 m/s

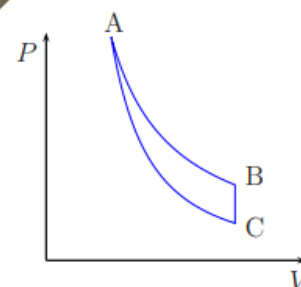
12. (ITA – 2008)

Certa quantidade de oxigênio (considerado aqui como gás ideal) ocupa um volume V_i a uma temperatura T_i e pressão P_i . A seguir, toda essa quantidade é comprimida, por meio de um processo adiabático e quase estático, tendo reduzido o seu volume para $V_f = V_i/2$. Indique o valor do trabalho realizado sobre esse gás.

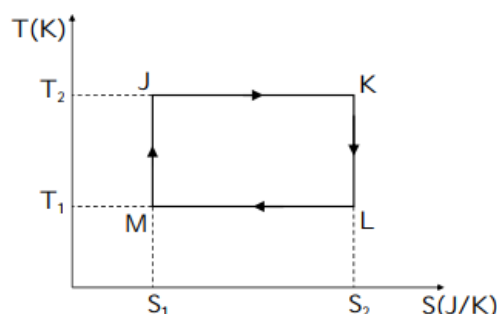
- $\tau = \frac{3}{2}(P_i V_i)(2^{0,7} - 1)$
- $\tau = \frac{5}{2}(P_i V_i)(2^{0,7} - 1)$
- $\tau = \frac{5}{2}(P_i V_i)(2^{0,4} - 1)$
- $\tau = \frac{3}{2}(P_i V_i)(2^{1,7} - 1)$
- $\tau = \frac{5}{2}(P_i V_i)(2^{1,4} - 1)$

13. (ITA – 2009)

Três processos compõem o ciclo termodinâmico ABCA mostrado no diagrama $P \times V$ da figura. O processo AB ocorre a temperatura constante. O processo BC ocorre a volume constante com decréscimo de 40 J de energia interna e, no processo CA, adiabático, um trabalho de 40 J é efetuado sobre o sistema. Sabendo-se também que em um ciclo completo o trabalho total realizado pelo sistema é de 30 J, calcule a quantidade de calor trocado durante o processo AB.



14. (ITA – 2010)

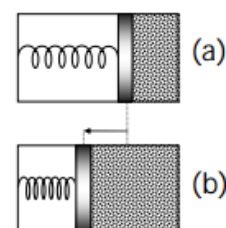


Uma máquina térmica opera segundo o ciclo JKLML mostrado no diagrama T-S da figura. Pode-se afirmar que

- o processo JK corresponde a uma compressão isotérmica.
- o trabalho realizado pela máquina em um ciclo é $\tau = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$.
- o rendimento da máquina é dado por $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.
- durante o processo LM uma quantidade de calor $Q_{LM} = T_1(S_2 - S_1)$ é absorvida pelo sistema.
- outra máquina térmica que opere entre T_2 e T_1 poderia eventualmente possuir um rendimento maior que a desta.

15. (ITA -2010)

Uma parte de um cilindro está preenchida com um mol de um gás ideal monoatômico a uma pressão P_0 e temperatura T_0 . Um êmbolo de massa desprezível separa o gás da outra seção do cilindro, na qual há vácuo e uma mola em seu comprimento natural presa ao êmbolo e à parede oposta do cilindro, como mostra a figura (a). O sistema está termicamente isolado e o êmbolo, inicialmente fixo, é então solto, deslocando-se vagarosamente até passar pela posição de equilíbrio, em que a sua aceleração é nula e o volume ocupado pelo gás é o dobro do original, conforme mostra a figura (b). Desprezando os atritos, determine a temperatura do gás na posição de equilíbrio em função da sua temperatura inicial.



16. (ITA – 2011)

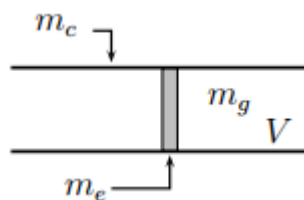
A inversão temporal de qual dos processos abaixo **NÃO** violaria a segunda lei de termodinâmica?

- A queda de um objeto de uma altura H e subsequente parada no chão.
- O movimento de um satélite ao redor da Terra.
- A freada brusca de um carro em alta velocidade.
- O esfriamento de um objeto quente num banho de água fria.
- A troca de matéria entre as duas estrelas de um sistema binário.

17. (ITA – 2013)

A figura mostra um sistema, livre de qualquer força externa, com um êmbolo que pode ser deslocado sem atrito em seu interior. Fixando o êmbolo e preenchendo o recipiente de volume V com um gás ideal a pressão P , e em seguida liberando o êmbolo, o gás expande-se adiabaticamente. Considerando as respectivas massas m_c , do cilindro, e m_e , do êmbolo, muito maiores que a massa m_g do gás, e sendo γ o expoente de Poisson, a variação da energia interna ΔU do gás quando a velocidade do cilindro for v_c é dada aproximadamente por

- a) $3PV^\gamma/2$.
- b) $3PV/(2(\gamma - 1))$.
- c) $-m_c(m_e + m_c)v_c^2/(2m_e)$.
- d) $-(m_c + m_e)v_c^2/2$.
- e) $-m_e(m_e + m_c)v_c^2/(2m_c)$.



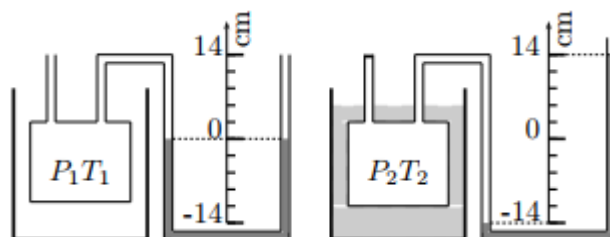
18. (ITA – 2013)

Diferentemente da dinâmica newtoniana, que não distingue passado e futuro, a direção temporal tem papel marcante no nosso dia a dia. Assim, por exemplo, ao aquecer a parte de um corpo macroscópico e o isolarmos termicamente, a temperatura deste se torna gradualmente uniforme, jamais se observando o contrário, o que indica a direcionalidade do tempo. Diz-se então que os processos macroscópicos são irreversíveis, evoluem do passado para o futuro e exibem o que o famoso cosmólogo Sir Arthur Eddington denominou de seta do tempo. A lei física que melhor traduz o tema do texto é

- a) a segunda lei de Newton.
- b) a lei de conservação de energia.
- c) a segunda lei da termodinâmica.
- d) a lei zero da termodinâmica.
- e) a lei de conservação da quantidade de movimento.

19. (ITA – 2013)

Um recipiente é inicialmente aberto para a atmosfera a temperatura de 0°C . A seguir, o recipiente é fechado e imerso num banho térmico com água em ebulição. Ao atingir o novo equilíbrio, observa-se o desnível do mercúrio indicado na escala das colunas do manômetro. Construa um gráfico $P \times T$ para os dois estados do ar no interior do recipiente e o extrapole para encontrar a temperatura T_0 quando a pressão $P = 0$, interpretando fisicamente este novo estado à luz da teoria cinética dos gases.



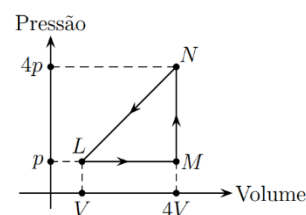
20. (ITA -2013)

Um mol de um gás ideal sofre uma expansão adiabática reversível de um estado inicial cuja pressão é P_i e o volume é V_i para um estado final em que a pressão é P_f e o volume é V_f . Sabe-se que $\gamma = C_p/C_v$ é o expoente de Poisson, em que C_p e C_v são os respectivos calores molares a pressão e a volume constantes. Obtenha a expressão do trabalho realizado pelo gás em função de P_i , V_i , P_f , V_f e γ .

21. (ITA – 2014)

Um recipiente contém um gás monoatômico ideal inicialmente no estado L, com pressão p e volume V . O gás é submetido a uma transformação cíclica $LMNL$, absorvendo de uma fonte quente uma quantidade de calor Q_1 e cedendo a uma fonte fria uma quantidade de calor Q_2 . Pode-se afirmar que Q_1 é igual a

- a) $30pV$. b) $51pV/2$. c) $8pV$. d) $15pV/2$.
e) $9pV/2$.



22. (ITA – 2014)

Pode-se associar a segunda lei da Termodinâmica a um princípio de degradação da energia. Assinale a alternativa que melhor justifica esta associação.

- a) A energia se conserva sempre.
b) O calor não flui espontaneamente de um corpo quente para outro frio.
c) Uma máquina térmica operando em ciclo converte integralmente trabalho em calor.
d) Todo sistema tende naturalmente para o estado de equilíbrio.
e) É impossível converter calor totalmente em trabalho.

23. (ITA – 2014)

Considere uma esfera maciça de raio r , massa m , coeficiente de dilatação volumétrica α , feita de um material com calor específico a volume constante c_V . A esfera, sujeita à pressão atmosférica p , repousa sobre uma superfície horizontal isolante térmica e está inicialmente a uma temperatura T alta o suficiente para garantir que a sua energia interna não se altera em processos isotérmicos. Determine a temperatura final da esfera após receber uma quantidade de calor Q , sem perdas para o ambiente. Dê sua resposta em função de g e dos outros parâmetros explicitados.

24. (ITA – 2015)

Numa expansão muito lenta, o trabalho efetuado por um gás num processo adiabático é

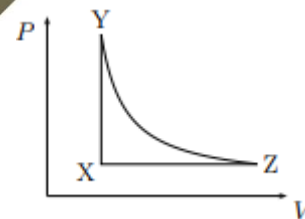
$$\tau_{12} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

Em que P, V, T são, respectivamente, a pressão, o volume e a temperatura do gás, e γ uma constante, sendo os subscritos 1 e 2 representativos, respectivamente, do estado inicial e final do sistema. Lembrando que PV^γ é constante no processo adiabático, esta fórmula pode ser reescrita deste modo:

- a) $\frac{P_1 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_1}{\ln V_2}}}$ b) $\frac{P_2 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_1}{\ln V_2}}}$ c) $\frac{P_2 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_1}{\ln V_2}}}$
d) $\frac{P_1 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_2}{\ln V_1}}}$ e) $\frac{P_2 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_1}{T_2}}{\frac{V_2}{\ln V_1}}}$

25. (ITA – 2017)

Uma transformação cíclica $XYZX$ de um gás ideal indicada no gráfico $P \times V$ opera entre dois extremos de temperatura, em que YZ é um processo de expansão adiabática reversível. Considere $R = 2,0 \text{ cal/mol} \cdot K = 0,082 \text{ atm} \cdot \ell/\text{mol} \cdot K$, $P_Y = 20 \text{ atm}$, $V_Z = 4,0 \ell$, $V_Y = 2,0 \ell$ e a razão entre as capacidades térmicas molar, a pressão e a volume constante, dada por $C_P/C_V = 2,0$. Assinale a razão entre o rendimento deste ciclo e o de uma máquina térmica ideal operando entre os mesmos extremos de temperatura.



- a) 0,38 b) 0,44 c) 0,55 d) 0,75 e) 2,25

26. (ITA – 2017)

Deseja-se aquecer uma sala usando uma máquina térmica de potência P operando conforme o ciclo de Carnot, tendo como fonte de calor o ambiente externo à temperatura T_1 . A troca de calor através das paredes se dá a uma taxa $\kappa(T_2 - T_1)$, em que T_2 é a temperatura da sala num dado instante e κ , uma constante com unidade em $J/s \cdot K$. Pedem-se: a) A temperatura final de equilíbrio da sala. b) A nova temperatura de equilíbrio caso se troque a máquina térmica por um resistor dissipando a mesma potência P . c) Entre tais equipamentos, indique qual o mais adequado em termos de consumo de energia. Justifique.

27. (ITA – 2018)

No livro Teoria do Calor (1871), Maxwell, escreveu referindo-se a um recipiente cheio de ar:

“... iniciando com uma temperatura uniforme, vamos supor que um recipiente ‘é dividido em duas partes por uma divisória na qual existe um pequeno orifício, e que um ser que pode ver as moléculas individualmente abre e fecha esse orifício de tal modo que permite somente a passagem de moléculas rápidas de A para B e somente as lentas de B para A. Assim, sem realização de trabalho, ele aumentará a temperatura de B e diminuirá a temperatura de A em contradição com ...”.

Assinale a opção que melhor completa o texto de Maxwell.

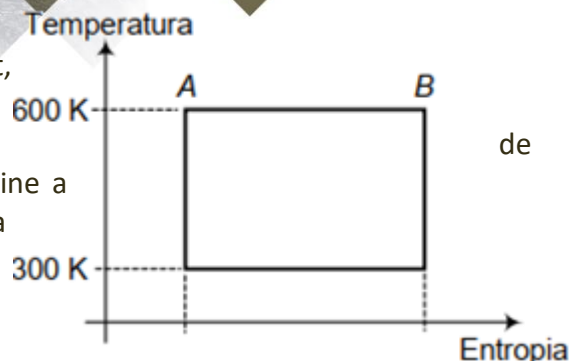
- a) a primeira lei da termodinâmica. b) a segunda lei da termodinâmica.
c) a lei zero da termodinâmica. d) o teorema da energia cinética.
e) o conceito de temperatura.

28. (ITA – 2019)

Uma empresa planeja instalar um sistema de refrigeração para manter uma sala de dimensões $4,0 \text{ m} \times 5,0 \text{ m} \times 3,0 \text{ m}$ a uma temperatura controlada em torno de 10°C . A temperatura média do ambiente não controlado é de 20°C e a sala é revestida com um material de 20 cm de espessura e coeficiente de condutibilidade térmica de $0,60 \text{ W/m} \cdot ^\circ \text{C}$. Sabendo que a eficiência do sistema de refrigeração escolhido é igual a 2,0 e que o custo de 1 kWh é de R\$ 0,50, estime o custo diário de refrigeração da sala.

29. (IME – 2008)

Uma máquina térmica opera a 6000 ciclos termodinâmicos por minuto, executando o ciclo de Carnot, mostrado na figura abaixo. O trabalho desta máquina térmica é utilizado para elevar verticalmente uma carga 1000 kg com velocidade constante de 10 m/s . Determine a variação da entropia no processo AB, representado na figura. Considere a aceleração da gravidade igual a 10 m/s^2 e os processos termodinâmicos reversíveis.



30. (IME – 2009)

Um industrial possui uma máquina térmica operando em um ciclo termodinâmico, cuja fonte de alimentação advém da queima de óleo combustível a 800 K . Preocupado com os elevados custos do petróleo, ele contrata os serviços de um inventor. Após estudo, o inventor afirma que o uso do óleo combustível pode ser minimizado através do esquema descrito a seguir: um quarto do calor necessário para acionar a máquina seria originado da queima de bagaço de cana a 400 K , enquanto o restante seria proveniente da queima de óleo combustível aos mesmos 800 K . Ao ser inquirido sobre o desempenho da máquina nesta nova configuração, o inventor argumenta que a queda no rendimento será inferior a 5%. Você julga esta afirmação procedente? Justifique estabelecendo uma análise termodinâmica do problema para corroborar seu ponto de vista. Considere que, em ambas as situações, a máquina rejeita parte da energia para o ar atmosférico, cuja temperatura é 300 K .

31. (IME – 2012)

Em visita a uma instalação fabril, um engenheiro observa o funcionamento de uma máquina térmica que produz trabalho e opera em um ciclo termodinâmico, extraindo energia de um reservatório térmico a 1000 K e rejeitando calor para um segundo reservatório a 600 K . Os dados de operação da máquina indicam que seu índice de desempenho é 80%. Ele afirma que é possível racionalizar a operação acoplando uma segunda máquina térmica ao reservatório de menor temperatura e fazendo com que esta rejeite calor para o ambiente, que se encontra a 300 K . Ao ser informado de que apenas 60% do calor rejeitado pela primeira máquina pode ser efetivamente aproveitado, o engenheiro argumenta que, sob estas condições, a segunda máquina pode disponibilizar uma quantidade de trabalho igual a 30% da primeira máquina. Admite-se que o índice de desempenho de segunda máquina, que também opera em um ciclo termodinâmico, é metade do da primeira máquina. Por meio de uma análise termodinâmica do problema, verifique se o valor de 30% está correto.

Observação: o índice de desempenho de uma máquina térmica é a razão entre o seu rendimento real e o rendimento máximo teoricamente admissível.

32. (IME – 2017)

Um gás ideal e monoatômico contido em garrafa fechada com $0,1\text{ m}^3$ está inicialmente a 300 K e a 100 kPa . Em seguida, esse gás é aquecido, atingindo 600 K . Nessas condições, o calor fornecido ao gás, em kJ, foi:

- a) 5 b) 10 c) 15 d) 30 e) 45

33. (IME – 2017)

Um pesquisador recebeu a incumbência de projetar um sistema alternativo para o fornecimento de energia elétrica visando ao acionamento de compressores de geladeiras a serem empregadas no estoque de vacinas. De acordo com os dados de projeto, a temperatura ideal de funcionamento da

geladeira deve ser 4°C durante 10 horas de operação contínua, sendo que a mesma possui as seguintes dimensões: 40 cm de altura, 30 cm de largura e 80 cm de profundidade. Após estudo, o pesquisador recomenda que, inicialmente, todas as faces da geladeira sejam recobertas por uma camada de 1,36 cm de espessura de um material isolante, de modo a se ter um melhor funcionamento do dispositivo. Considerando que este projeto visa a atender comunidades remotas localizadas em regiões com alto índice de radiação solar, o pesquisador sugere empregar um painel fotovoltaico que converta a energia solar em energia elétrica. Estudos de viabilidade técnica apontam que a eficiência térmica da geladeira deve ser, no mínimo, igual a 50% do máximo teoricamente admissível. Baseado em uma análise termodinâmica e levando em conta os dados abaixo, verifique se a solução proposta pelo pesquisador é adequada.

Dados:

- Condutividade térmica do material isolante: $0,05 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$;
- Temperatura ambiente da localidade: $34 \text{ } ^\circ\text{C}$;
- Insolação solar média na localidade: 18 MJ/m^2 , em 10 horas de operação contínua;
- Rendimento do painel fotovoltaico: 10%;
- Área do painel fotovoltaico: 2 m^2 .

34. (IME – 2018)

Considere as afirmações abaixo, relativas a uma máquina térmica que executa um ciclo termodinâmico durante o qual há realização de trabalho.

Afirmção I. se as temperaturas das fontes forem $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $427\text{ }^{\circ}\text{C}$, a máquina térmica poderá apresentar um rendimento de 40% .

Afirmção II. Se o rendimento da máquina for 40 % do rendimento ideal para temperaturas das fontes iguais a 27 °C e 327 °C e se o calor rejeitado pela máquina for 0,8 kJ, o trabalho realizado será 1,8 kJ.

Afirmção III. Se a temperatura de uma das fontes for $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ e se a razão entre o calor rejeitado pela máquina e o calor recebido for 0,4 a outra fonte apresentará uma temperatura de $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ no caso de o rendimento da máquina ser 80% do rendimento ideal.

Está(ão) correta(s) a(s) seguinte(s) afirmação(ões):

- a) I, apenas. b) I e II, apenas. c) II e III, apenas.
d) I e III, apenas. e) III, apenas.

35. (IME – 2018)

Durante um turno de 8 horas, uma fábrica armazena 200 kg de um rejeito na fase vapor para que posteriormente seja liquefeito e estocado para descarte seguro. De modo a promover uma melhor eficiência energética da empresa, um inventor propõe o seguinte esquema: a energia proveniente do processo de liquefação pode ser empregada em uma máquina térmica que opera em um ciclo termodinâmico de tal forma que uma bomba industrial de potência $6,4\text{ HP}$ seja acionada continuamente 8 horas por dia. Por meio de uma análise termodinâmica, determine se a proposta do inventor é viável, tomando como base os dados abaixo.

Dados:

- calor latente do rejeito: $2 \cdot 160 \text{ kJ/kg}$;

- temperatura do rejeito antes de ser liquefeito: $127\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- temperatura do ambiente onde a máquina térmica opera: $27\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- rendimento da máquina térmica: 80% do máximo teórico;
- perdas associadas ao processo de acionamento da bomba: 20%; e
- $1\text{ HP} = 3/4\text{ kW}$.

GABARITO



5. Gabarito

- 1) A
- 2) B
- 3) D
- 4) E
- 5) $1,8 \cdot 10^4\text{ J/K}$ ou $4,3 \cdot 10^3\text{ cal/K}$
- 6) $x = \frac{\left(\sqrt{2,5P_{at}A + 1,5\left(\frac{V_{ik}}{A}\right) + 8kQ} - \left(2,5P_{at}A + 1,5\left(\frac{V_{ik}}{A}\right)\right) \right)}{4k}$
- 7) A
- 8) B
- 9) a) 70 % b) zero
- 10) a) 80 kW b) 16,7 W/K
- 11) E
- 12) C
- 13) 70 J
- 14) B
- 15) $T_1 = \frac{T_0}{\sqrt[3]{4}}$
- 16) B
- 17) C
- 18) C
- 19) $-271,4\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 20) $W = \frac{1}{\gamma-1} (P_i V_i - P_f V_f)$
- 21) Sem alternativa
- 22) E
- 23) $T_f = T + \frac{3Q}{3m \cdot c_V + m \cdot r \cdot g\alpha + 4\pi \cdot r^3 \cdot p \cdot \alpha}$
- 24) A
- 25) B
- 26) a) $T_2 = \frac{2 \cdot k \cdot T_1 + P + (4 \cdot k \cdot T_1 \cdot P + P^2)^{\frac{1}{2}}}{2k}$ b) $T_2 = \frac{P + k \cdot T_1}{k}$ c) aquecedor de Carnot
- 27) B
- 28) R\$ 16,92

29) $\frac{10}{3} \frac{J}{K}$

30) O rendimento cai 9,4 %, mais que os 5% alegados pelo inventor erroneamente.

31) 30 % está incorreto, valor verdadeiro é de 25,5 %.

32) C

33) O coeficiente de desempenho corresponde a 16 % do máximo possível. Logo, a solução não é adequada.

34) D

35) Proposta inviável.

ESCLARECENDO!



6. Lista de questões comentada

1. (ITA - 2001)

Um centímetro cúbico de água passa a ocupar 1671 cm^3 quando evaporado à pressão de $1,0 \text{ atm}$. O calor de vaporização a essa pressão é de 539 cal/g . O valor que mais se aproxima do aumento de energia interna da água é:

- a) 498 J. b) 2082 cal. c) 498 J. d) 2082 J. e) 2424 J.

Comentários:

Temos da primeira lei da termodinâmica ($Q_{entra} = \Delta U + \tau_{pelo \text{ gás}}$):

$$Q = \Delta U + \tau \Rightarrow m \cdot L = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$V_{\text{ÁGUA}} \cdot d \cdot L = \Delta U + P_{\text{ATM}} \cdot (V_{\text{ÁGUA-F}} - V_{\text{ÁGUA-i}})$$

$$(10^{-6}) \cdot (1000) \cdot (539 \cdot 4,18 \cdot 10^3) \text{ J} = \Delta U + 10^5 \cdot (1671 - 1) \cdot 10^{-6} \text{ J}$$

$$\boxed{\Delta U \cong 2086 \text{ J} \cong 498 \text{ cal}}$$

Gabarito: A

2. (ITA - 2002)

Uma máquina térmica reversível opera entre dois reservatórios térmicos e temperaturas 100°C e 127°C , respectivamente, gerando gases aquecidos para acionar uma turbina. A eficiência dessa máquina é melhor representada por:

- a) 68%. b) 6,8%. c) 0,68%. d) 21%. e) 2,1%.

Comentários:

O rendimento de uma máquina térmica reversível é dado por:

$$T_c - \text{temperatura do reservatório frio}$$

T_H – temperatura do reservatório quente

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{373}{400} = \frac{400 - 373}{400} \cong 6,8\%$$

$$\boxed{\eta = 6,8\%}$$

Gabarito: B

3. (ITA-2003)

Considerando um buraco negro como um sistema termodinâmico, sua energia interna U varia com a sua massa M de acordo com a famosa relação de Einstein:

$$\Delta U = \Delta M \cdot c^2$$

Stephen Hawking propôs que a entropia S de um buraco negro depende apenas de sua massa e de algumas constantes fundamentais da natureza. Desta forma, sabe-se que uma variação de massa acarreta uma variação de entropia dada por:

$$\frac{\Delta S}{\Delta M} = \frac{8\pi G M k_B}{hc}$$

Supondo que não haja realização de trabalho com a variação de massa, assinale a alternativa que melhor representa a temperatura absoluta T do buraco negro.

- a) $T = hc^3/GMk_B$. b) $T = 8\pi Mc^2/k_B$.
c) $T = Mc^2/8\pi k_B$. d) $T = hc^3/8\pi GMk_B$.
e) $T = 8\pi hc^3/GMk_B$.

Comentários:

Para transformações isotérmicas, a variação de entropia é dada por:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \text{ (eq. 1)}$$

Pela primeira lei da termodinâmica ($Q_{entra} = \Delta U + \tau_{pelo\ g\acute{a}s}$), temos:

$$Q = \Delta U + \tau$$

Como não há realização de trabalho temos:

$$Q = \Delta U = \Delta M \cdot c^2 \text{ (eq. 2)}$$

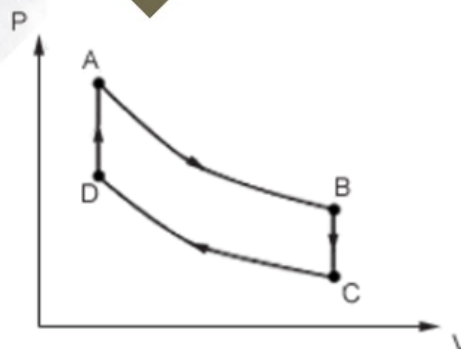
Substituindo equação (2) em equação (1):

$$T = \frac{c^2}{\frac{\Delta S}{\Delta M}} = \frac{hc^3}{8\pi GMk_B} \therefore \boxed{T = hc^3/8\pi GMk_B}$$

Gabarito: D

4. (ITA-2003)

Uma certa massa de gás ideal realiza o ciclo ABCD de transformações, como mostrado no diagrama pressão x volume da figura. As curvas AB e CD são isotermas. Pode-se afirmar que:



- a) o ciclo ABCD corresponde a um ciclo de Carnot.
- b) o gás converte trabalho em calor ao realizar o ciclo.
- c) nas transformações AB e CD o gás recebe calor.
- d) nas transformações AB e BC a variação da energia interna do gás é negativa.
- e) na transformação DA o gás recebe calor, cujo valor é igual à variação da energia interna.

Comentários:

- a) FALSO. Na transformação de Carnot há duas isotermas e duas adiabáticas.
- b) FALSO. O diagrama representa uma máquina térmica que por definição converte calor em trabalho.
- c) FALSO. Na transformação CD o gás cede calor.
- d) FALSO. Na transformação AB (isotérmica) a variação de energia interna é nula.
- e) CORRETO. O trabalho neste processo é nulo e, portanto, pela primeira lei da termodinâmica, (sendo $\Delta U > 0$) o gás recebe calor.

Gabarito: E

5. (ITA-2003)

Calcule a variação de entropia quando, num processo à pressão constante de $1,0 \text{ atm}$, se transforma integralmente em vapor $3,0 \text{ kg}$ de água que se encontra inicialmente no estado líquido, à temperatura de 100°C .

Dado: calor de vaporização da água: $L_v = 5,4 \cdot 10^5 \text{ cal/kg}$.

Comentários:

A vaporização da água se dá a temperatura constante:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$Q = m \cdot L_v = 3,0(\text{Kg}) \cdot 5,4 \cdot 10^5 \left(\frac{\text{cal}}{\text{Kg}} \right) \Rightarrow Q = 1,62 \cdot 10^6 \text{ cal}$$

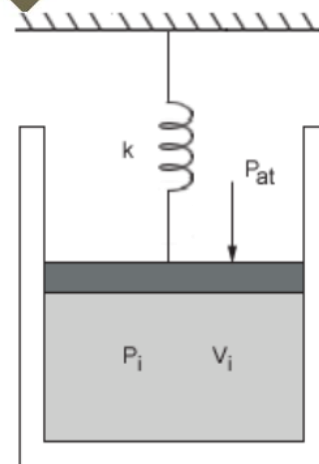
Para a transformação descrita, $T = 373 \text{ K}$, então:

$$\Delta S = \frac{1,62 \cdot 10^6 \text{ cal}}{373 \text{ K}} \Rightarrow \boxed{\Delta S = 4300 \text{ cal/K}}$$

Gabarito: $1,8 \cdot 10^4 \text{ J/K}$ ou $4,3 \cdot 10^3 \text{ cal/K}$

6. (ITA-2003)

A figura mostra um recipiente, com êmbolo, contendo um volume inicial V_i de gás ideal, inicialmente sob uma pressão P_i igual à pressão atmosférica, P_{at} . Uma mola não deformada é fixada no êmbolo e num anteparo fixo. Em seguida, de algum modo é fornecida ao gás uma certa quantidade de calor Q . Sabendo que a energia interna do gás é $U = (3/2) PV$, a constante da mola é k e a área da seção transversal do recipiente é A , determine a variação do comprimento da mola em função dos parâmetros intervenientes. Despreze os atritos e considere o êmbolo sem massa, bem como sendo adiabáticas as paredes que confinam o gás.



Comentários:

Da primeira lei da termodinâmica ($Q_{entra} = \Delta U + \tau_{pelo\ gás}$):

$$Q = \Delta U + \tau \Rightarrow \Delta U = Q - \tau$$

O trabalho do gás é igual ao trabalho da mola acrescido do trabalho da pressão atmosférica.

$$\tau = k \cdot \frac{x^2}{2} + P_{at} \cdot A \cdot x$$

A variação de energia interna é dada por:

$$\Delta U = \frac{3}{2} (P \cdot V - P_{at} \cdot V_i) = \frac{3}{2} (P \cdot (V_i + A \cdot x) - P_{at} \cdot V_i)$$

Na situação de equilíbrio para o êmbolo:

$$P = P_{at} + k \cdot \frac{x}{A}$$

Substituindo “P” na expressão da variação de energia interna e igualando à primeira lei da termodinâmica, temos:

$$4 \cdot k \cdot A \cdot x^2 + x(5 \cdot P_{at} \cdot A^2 + 3 \cdot V_i \cdot k) - 2 \cdot Q \cdot A = 0$$

Considerando a solução positiva:

$$x = \frac{\left(\sqrt{2,5P_{at}A + 1,5\left(\frac{V_i k}{A}\right)} + 8kQ - \left(2,5P_{at}A + 1,5\left(\frac{V_i k}{A}\right)\right) \right)}{4k}$$

Gabarito: $x = \frac{\left(\sqrt{2,5P_{at}A + 1,5\left(\frac{V_i k}{A}\right)} + 8kQ - \left(2,5P_{at}A + 1,5\left(\frac{V_i k}{A}\right)\right) \right)}{4k}$

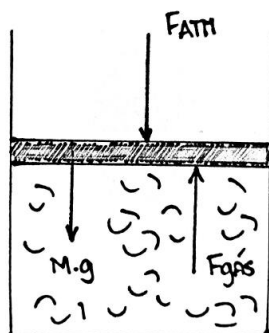
7. (ITA-2004)

Um recipiente cilíndrico vertical é fechado por meio de um pistão, com $8,00\ kg$ de massa e $60,0\ cm^2$ de área, que se move sem atrito. Um gás ideal, contido no cilindro, é aquecido de $30\ ^\circ C$ a $100\ ^\circ C$, fazendo o pistão subir $20,0\ cm$. Nesta posição, o pistão é fixado, enquanto o gás é resfriado até sua temperatura inicial. Considere que o pistão e o cilindro se encontram expostos à pressão

atmosférica. Sendo Q_1 o calor adicionado ao gás durante o processo de aquecimento e Q_2 , o calor retirado durante o resfriamento, assinale a opção correta que indica a diferença $Q_1 - Q_2$.

- a) 136 J. b) 120 J. c) 100 J. d) 16 J. e) 0 J.

Comentários:



Pela primeira lei da termodinâmica ($Q_{entra} = \Delta U + \tau_{pelo\ gás}$):

$$Q = Q_1 - Q_2 = \Delta U + \tau = 0 + \tau = \tau$$

Do equilíbrio do êmbolo temos:

$$F_{ATM} + M \cdot g = F_{GÁS} \Rightarrow P_{ATM} \cdot A + M \cdot g = P_{GÁS} \cdot A$$

$$10^5 \cdot 0,006 + 8 \cdot 10 = 0,006 \cdot P_{GÁS}$$

$$P_{GÁS} = \frac{34}{3} \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Assim, a variação de volume é de:

$$\Delta V = \Delta h \cdot A = 0,2 \cdot 0,006 \text{ m}^3$$

O trabalho realizado pelo gás:

$$\tau = P_{GÁS} \cdot \Delta V = \frac{34}{3} \cdot 10^4 \cdot 0,2 \cdot 0,006 = 136 \text{ J}$$

$$\boxed{Q_1 - Q_2 = 136 \text{ J}}$$

Gabarito: A

8. (ITA-2004)

A linha das neves eternas encontra-se a uma altura h_0 acima do nível do mar, onde a temperatura do ar é 0°C . Considere que, ao elevar-se acima do nível do mar, o ar sofre uma expansão adiabática que obedece a relação $\frac{\Delta p}{p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{\Delta T}{T}$, em que p é a pressão e T , a temperatura. Considerando o ar um gás ideal de massa molecular igual a $30u$ (unidade de massa atômica) e a temperatura ao nível do mar igual a 30°C , assinale a opção que indica aproximadamente a altura h_0 da linha das neves.

- a) 2,5 km. b) 3,0 km. c) 3,5 km. d) 4,0 km. e) 4,5 km.

Comentários:

Considerando uma atmosfera isotérmica, a variação infinitesimal de pressão em função da variação infinitesimal da altura é dada pela diferencial da lei de Stevin:

$$dP = -\rho \cdot g \cdot dH$$

$$dP = -\frac{P \cdot M}{R \cdot T} \cdot g \cdot dH$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot dH \Rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot \int_0^H dH$$

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} H} \Rightarrow \Delta P = P - P_0 = P_0 \left(1 - e^{-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} H} \right)$$

Pelo enunciado temos:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{7}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_0}$$

Substituindo temos:

$$\frac{7}{2} \cdot \frac{30}{303} \cdot P_0 = P_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} H} \right)$$

$$\frac{198}{303} = -e^{-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} H} \Rightarrow H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g} \cdot \ln \left(\frac{198}{303} \right)$$

Para $T = 303 \text{ K}$ (Limite superior):

$$H = 3600 \text{ m}$$

Para $T = 273 \text{ K}$ (Limite inferior):

$$H = 3279 \text{ m}$$

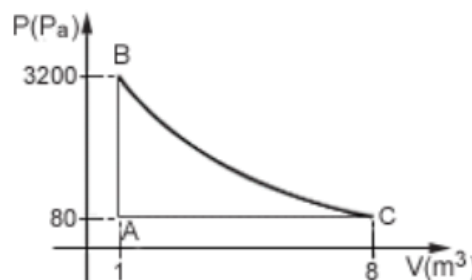
Assim, a altura h_0 é de aproximadamente 3,5 km.

Gabarito: B

9. (ITA-2004)

Uma máquina térmica opera com um mol de um gás monoatômico ideal. O gás realiza o ciclo ABCA, representado no plano PV, conforme mostra a figura. Considerando que a transformação BC é adiabática, calcule:

- A eficiência da máquina.
- A variação da entropia na transformação BC.



Comentários:

a) Aplicando a primeira lei da Termodinâmica para o processo CA é isobárico, temos:

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} + \tau_{CA} = \frac{3}{2}p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V = \frac{5}{2} \cdot p \cdot \Delta V = \frac{5}{2} \cdot 80 \cdot (1 - 8) = -1400 \text{ J}$$

O processo AB é isovolumétrico: não há realização de trabalho.

$$Q_{AB} = Q_H = \Delta U_{AB} + \tau_{AB} = \frac{3}{2}V \cdot \Delta P = \frac{3}{2} \cdot 1 \cdot (3200 - 80) = +4680 \text{ J}$$

O processo BC é adiabático: não há troca de calor.

O trabalho do ciclo é dado pela somatória dos calores envolvidos.

$$\tau_{ciclo} = \sum Q = Q_{AB} + Q_{CA} + Q_{BC} = 4680 - 1400 + 0 = 3280 \text{ J}$$

Portanto, o rendimento é:

$$\eta = \frac{\tau_{ciclo}}{Q_H} = \frac{3280}{4680} \Rightarrow \boxed{\eta = 70\%}$$

b) A transformação BC é adiabática, logo não há troca de calor:

$$\boxed{\Delta S = 0}$$

Gabarito: a) 70 % b) zero

10. (ITA-2004)

Duas salas idênticas estão separadas por uma divisória de espessura $L = 5,0 \text{ cm}$, área $A = 100 \text{ m}^2$ e condutividade térmica $k = 2,0 \text{ W/mK}$. O ar contido em cada sala encontra-se, inicialmente, à temperatura $T_1 = 47^\circ\text{C}$ e $T_2 = 27^\circ\text{C}$, respectivamente. Considerando o ar como um gás ideal e o conjunto das duas salas um sistema isolado,

calcule:

a) O fluxo de calor através da divisória relativo às temperaturas iniciais T_1 e T_2 .

b) A taxa de variação de entropia $\Delta S/\Delta t$ no sistema no início da troca de calor, explicando o que ocorre com a desordem do sistema

Comentários:

a) Através da lei de Fourier temos:

$$\phi = \frac{K \cdot A \cdot \Delta T}{l} = \frac{2 \cdot (100) \cdot (47 - 27)}{0,05} = 80.000 \text{ W}$$

b) A taxa $\Delta S/\Delta t$ no sistema pode ser calculada da seguinte forma:

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = \sum \frac{Q}{T} \Rightarrow \frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{Q}{\Delta t \cdot T_1} - \frac{Q}{\Delta t \cdot T_2} = \frac{P}{T_1} - \frac{P}{T_2} = P \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

Substituindo valores, temos:

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = 80000 \cdot \left(\frac{320 - 300}{320 \cdot 300} \right) \Rightarrow \boxed{\frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{50}{3} \text{ W/K}}$$

Como $\Delta S > 0$, a entropia (“desordem”) aumenta.

Gabarito: a) 80 kW b) 16,7 W/K

11. (ITA – 2007)

A água de um rio encontra-se a uma velocidade inicial V constante, quando despenca de uma altura de 80 m, convertendo toda a sua energia mecânica em calor. Este calor é integralmente absorvido pela água, resultando em um aumento de 1 K de sua temperatura. Considerando $1 \text{ cal} \cong 4 \text{ J}$, aceleração da gravidade $g = 10 \text{ m/s}^2$ e calor específico da água $c = 1,0 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, calcula-se que a velocidade inicial da água V é de

- a) $10\sqrt{2} \text{ m/s}$. b) 20 m/s . c) 50 m/s .
d) $10\sqrt{32} \text{ m/s}$. e) 80 m/s

Comentários:

Toda energia mecânica da água é transformada em calor na queda.

$$E_p + E_c = m \cdot c \cdot \Delta T \Rightarrow m \cdot g \cdot h + m \frac{v^2}{2} = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Substituindo os valores temos:

$$10 \cdot 80 + \frac{v^2}{2} = 4000 \cdot 1 \Rightarrow \boxed{v = 80 \text{ m/s}}$$

Gabarito: E

12. (ITA – 2008)

Certa quantidade de oxigênio (considerado aqui como gás ideal) ocupa um volume V_i a uma temperatura T_i e pressão P_i . A seguir, toda essa quantidade é comprimida, por meio de um processo adiabático e quase estático, tendo reduzido o seu volume para $V_f = V_i/2$. Indique o valor do trabalho realizado sobre esse gás.

- a) $\tau = \frac{3}{2}(P_i V_i)(2^{0,7} - 1)$ b) $\tau = \frac{5}{2}(P_i V_i)(2^{0,7} - 1)$
c) $\tau = \frac{5}{2}(P_i V_i)(2^{0,4} - 1)$ d) $\tau = \frac{3}{2}(P_i V_i)(2^{1,7} - 1)$
e) $\tau = \frac{5}{2}(P_i V_i)(2^{1,4} - 1)$

Comentários:

O oxigênio é um gás diatômico e, portanto, tem coeficiente de Poisson de:

$$\gamma = \frac{f+2}{f} = \frac{5+2}{5} = \frac{7}{5}$$

Para uma transformação adiabática temos:

$$P_i \cdot V_i^\gamma = P_f \cdot V_f^\gamma \Rightarrow P_i \cdot V_i^{7/5} = P_f \cdot \left(\frac{V_i}{2}\right)^{7/5} \Rightarrow P_f = P_i \cdot 2^{7/5}$$

O trabalho para uma transformação adiabática é dado por:

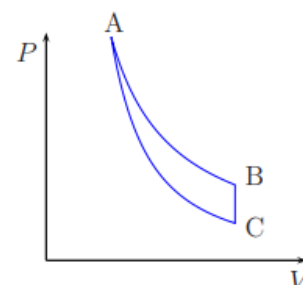
$$\tau = -\frac{(P_i \cdot V_i - P_f \cdot V_f)}{\gamma - 1} \Rightarrow \tau = -\frac{(P_i \cdot V_i - P_i \cdot 2^{7/5} \cdot \frac{V_i}{2})}{7/5 - 1}$$

$$\boxed{\tau = \frac{5}{2} (P_i V_i) (2^{0,4} - 1)}$$

Gabarito: C

13. (ITA – 2009)

Três processos compõem o ciclo termodinâmico ABCA mostrado no diagrama $P \times V$ da figura. O processo AB ocorre a temperatura constante. O processo BC ocorre a volume constante com decréscimo de 40 J de energia interna e, no processo CA, adiabático, um trabalho de 40 J é efetuado sobre o sistema. Sabendo-se também que em um ciclo completo o trabalho total realizado pelo sistema é de 30 J, calcule a quantidade de calor trocado durante o processo AB.



Comentários:

O processo BC é isovolumétrico e, portanto, não há realização de trabalho:

$$\tau_{BC} = 0$$

O processo CA é adiabático e, portanto, não há troca de calor envolvida. A variação de energia interna é igual ao trabalho realizado.

$$\tau_{CA} = -40 \text{ J}$$

O processo AB é isotérmica, a temperatura se mantém constante e, portanto, não há variação de energia interna.

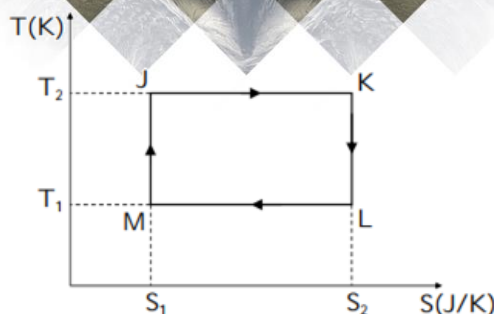
$$\tau_{AB} = Q_{AB}$$

O Trabalho total é a soma de todos os trabalhos envolvidos:

$$\tau_{Total} = \tau_{AB} + \tau_{CA} + \tau_{BC} \Rightarrow 30 = Q_{AB} + 0 + (-40) \therefore \boxed{Q_{AB} = 70 \text{ J}}$$

Gabarito: 70 J

14. (ITA – 2010)



Uma máquina térmica opera segundo o ciclo JKLMJ mostrado no diagrama T-S da figura. Pode-se afirmar que

- a) o processo JK corresponde a uma compressão isotérmica.
- b) o trabalho realizado pela máquina em um ciclo é $\tau = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$.
- c) o rendimento da máquina é dado por $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.
- d) durante o processo LM uma quantidade de calor $Q_{LM} = T_1(S_2 - S_1)$ é absorvida pelo sistema.
- e) outra máquina térmica que opere entre T_2 e T_1 poderia eventualmente possuir um rendimento maior que a desta.

Comentários:

A primeira lei da termodinâmica ($Q_{entra} = \Delta U + \tau_{pelo\ gás}$) em termos diferenciais é:

$$dQ_{entra} = dU + d\tau_{pelo\ gás}$$

Para um ciclo a variação de energia interna é nula:

$$dU = 0 \Rightarrow \frac{dQ}{T} = \frac{d\tau}{T}$$

Mas, temos:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

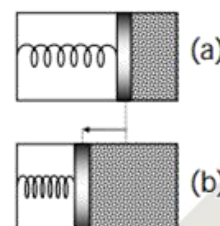
Portanto,

$$dS = \frac{d\tau}{T} \Rightarrow \tau = \oint T \cdot dS = \text{Área} = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$$

Gabarito: B

15. (ITA -2010)

Uma parte de um cilindro está preenchida com um mol de um gás ideal monoatômico a uma pressão P_0 e temperatura T_0 . Um êmbolo de massa desprezível separa o gás da outra seção do cilindro, na qual há vácuo e uma mola em seu comprimento natural presa ao êmbolo e à parede oposta do cilindro, como mostra a figura (a). O sistema está termicamente isolado e o êmbolo, inicialmente fixo, é então solto, deslocando-se vagarosamente até passar pela posição de equilíbrio, em



que a sua aceleração é nula e o volume ocupado pelo gás é o dobro do original, conforme mostra a figura (b). Desprezando os atritos, determine a temperatura do gás na posição de equilíbrio em função da sua temperatura inicial.

Comentários:

Para uma transformação adiabática, podemos expressar a relação entre volume e temperatura da seguinte maneira.

$$T_0 \cdot V_0^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}$$

O coeficiente de Poisson para gases reais é dado pela seguinte razão: “f” é o grau de liberdade do gás.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f + 2}{f}$$

Para um gás monoatômico $f = 3$, o coeficiente de Poisson pode ser escrito como:

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

Sabe-se também que após a expansão o volume final é o dobro do inicial:

$$V_1 = 2V_0$$

Substituindo na primeira relação da transformação adiabática:

$$T_0 \cdot V_0^{5/3-1} = T_1 \cdot (2V_0)^{5/3-1} \Rightarrow T_1 = \frac{T_0}{\sqrt[3]{4}}$$

Gabarito: $T_1 = \frac{T_0}{\sqrt[3]{4}}$

16. (ITA – 2011)

A inversão temporal de qual dos processos abaixo **NÃO** violaria a segunda lei de termodinâmica?

- a) A queda de um objeto de uma altura H e subsequente parada no chão.
- b) O movimento de um satélite ao redor da Terra.
- c) A freada brusca de um carro em alta velocidade.
- d) O esfriamento de um objeto quente num banho de água fria.
- e) A troca de matéria entre as duas estrelas de um sistema binário.

Comentários:

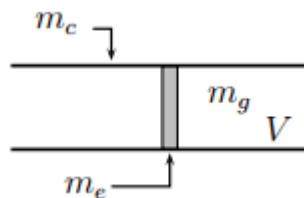
Para que a segunda lei da termodinâmica não seja violada, o processo deve ser reversível. A única alternativa em que o processo é reversível é o processo da alternativa (B).

Gabarito: B

17. (ITA – 2013)

A figura mostra um sistema, livre de qualquer força externa, com um êmbolo que pode ser deslocado sem atrito em seu interior. Fixando o êmbolo e preenchendo o recipiente de volume V com um gás ideal a pressão P , e em seguida liberando o êmbolo, o gás expande-se adiabaticamente. Considerando as respectivas massas m_c , do cilindro, e m_e , do êmbolo, muito maiores que a massa m_g do gás, e sendo γ o expoente de Poisson, a variação da energia interna ΔU do gás quando a velocidade do cilindro for v_c é dada aproximadamente por

- a) $3PV^\gamma/2$.
- b) $3PV/(2(\gamma - 1))$.
- c) $-m_c(m_e + m_c)v_c^2/(2m_e)$.
- d) $-(m_c + m_e)v_c^2/2$.
- e) $-m_e(m_e + m_c)v_c^2/(2m_c)$.



Comentários:

Nos processos adiabáticos o calor trocado com o meio é nulo. Da primeira lei da termodinâmica ($Q_{entra} = \Delta U + \tau_{pelo\ gás}$), temos:

$$0 = \Delta U + \tau \Rightarrow \tau = -\Delta U$$

Não há resultante externas de força no sistema. Dessa forma, podemos conservar a quantidade de movimento. Desprezamos a quantidade de movimento do gás (massa muito pequena).

$$\vec{p}_{inicial} = \vec{p}_{final}$$

$$0 = m_c \cdot v_c - m_e \cdot v_e \Rightarrow v_e = v_c \cdot \frac{m_c}{m_e} \quad (eq. 1)$$

Utilizando o conceito de trabalho resultante temos:

$$\tau = \Delta E_C \Rightarrow \tau = m_c \cdot \frac{v_c^2}{2} + m_e \cdot \frac{v_e^2}{2}$$

Utilizando o valor de v_e encontrado em 1, temos:

$$\tau = m_c \cdot \frac{v_c^2}{2} + \frac{m_e}{2} \cdot v_c^2 \cdot \left(\frac{m_c}{m_e}\right)^2 = \frac{m_c \cdot v_c^2}{2} \left(1 + \frac{m_c}{m_e}\right)$$

Substituindo a expressão do trabalho na primeira lei da termodinâmica:

$$\tau = -\frac{m_c(m_e + m_c)v_c^2}{2m_e}$$

Gabarito: C

18. (ITA – 2013)

Diferentemente da dinâmica newtoniana, que não distingue passado e futuro, a direção temporal tem papel marcante no nosso dia a dia. Assim, por exemplo, ao aquecer a parte de um corpo macroscópico e o isolarmos termicamente, a temperatura deste se torna gradualmente uniforme, jamais se observando o contrário, o que indica a direcionalidade do tempo. Diz-se então que os processos macroscópicos são irreversíveis, evoluem do passado para o futuro e exibem o que o famoso cosmólogo Sir Arthur Eddington denominou de seta do tempo. A lei física que melhor traduz o tema do texto é

- a) a segunda lei de Newton.
- b) a lei de conservação de energia.
- c) a segunda lei da termodinâmica.
- d) a lei zero da termodinâmica.
- e) a lei de conservação da quantidade de movimento.

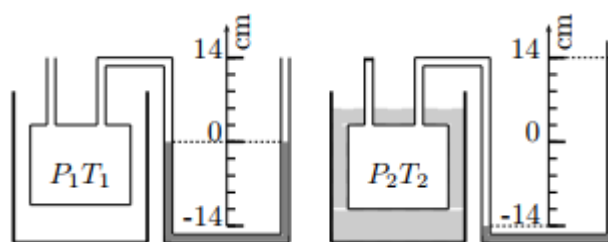
Comentários:

O texto refere-se a segunda lei da termodinâmica. A segunda lei afirma que a entropia do universo sempre aumenta. O cosmólogo relaciona esse aumento com a progressão do tempo, que nunca para ou retrocede. Assim, conclui-se que processos irreversíveis nunca voltam ao seu estado inicial.

Gabarito: C

19. (ITA – 2013)

Um recipiente é inicialmente aberto para a atmosfera a temperatura de 0°C . A seguir, o recipiente é fechado e imerso num banho térmico com água em ebulição. Ao atingir o novo equilíbrio, observa-se o desnível do mercúrio indicado na escala das colunas do manômetro. Construa um gráfico $P \times T$ para os dois estados do ar no interior do recipiente e o extrapole para encontrar a temperatura T_0 quando a pressão $P = 0$, interpretando fisicamente este novo estado à luz da teoria cinética dos gases.



Comentários:

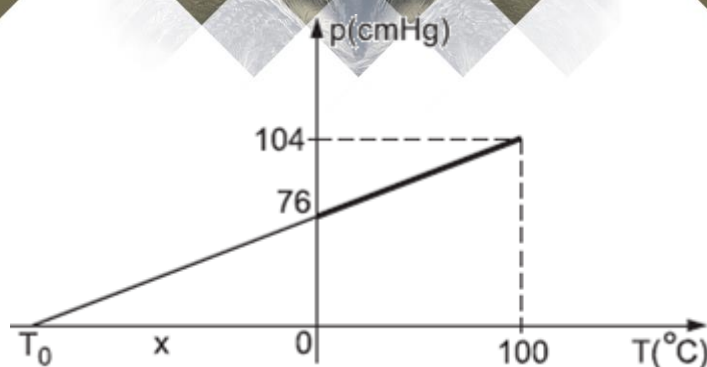
Através da Lei de Stevin, e observando o desnível das colunas do manômetro temos:

$$p_1 = 1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg}$$

$$p_2 = p_1 + p_{\text{desnível}} \Rightarrow p_2 = 76 + 28 = 104 \text{ cm Hg}$$

Considerando que o volume permaneça constante, a pressão varia linearmente com a temperatura.

Podemos observar o seguinte gráfico.



Podemos calcular a distância x da seguinte maneira: Semelhança de triângulos.

$$\frac{x}{76} = \frac{x + 100}{104} \Rightarrow \boxed{x = -271,43^\circ\text{C}}$$

De acordo com a teoria cinética dos gases, essa temperatura deveria corresponder à menor temperatura possível para um sistema. Essa é a temperatura em que todas as moléculas cessam seu movimento. O zero absoluto teórico corresponde a $-273,15^\circ\text{C}$. Assim, o experimento realizou com erro relativamente baixo o cálculo desta temperatura.

Gabarito: $-271,4^\circ\text{C}$

20. (ITA - 2013)

Um mol de um gás ideal sofre uma expansão adiabática reversível de um estado inicial cuja pressão é P_i e o volume é V_i para um estado final em que a pressão é P_f e o volume é V_f . Sabe-se que $\gamma = C_p/C_v$ é o expoente de Poisson, em que C_p e C_v são os respectivos calores molares a pressão e a volume constantes. Obtenha a expressão do trabalho realizado pelo gás em função de, P_i , V_i , P_f , V_f e γ .

Comentários:

Da primeira lei da termodinâmica, temos:

$$Q = \Delta U + \tau$$

Para uma transformação adiabática:

$$Q = 0 \Rightarrow \tau = -\Delta U = -\left(\frac{f}{2}n \cdot R \cdot T_f - \frac{f}{2}n \cdot R \cdot T_i\right) = \frac{f}{2}(P_i \cdot V_i - P_f \cdot V_f)$$

Em que f é o número de graus de liberdade da molécula.

$$C_p = R\left(\frac{f}{2} + 1\right) \Rightarrow C_v = R\left(\frac{f}{2}\right) \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$$

Isolando " f " e substituindo na expressão do trabalho:

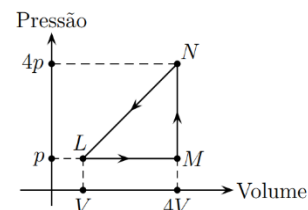
$$\boxed{\tau = \frac{(P_i \cdot V_i - P_f \cdot V_f)}{\gamma - 1}}$$

Gabarito: $W = \frac{1}{\gamma-1} (P_i V_i - P_f V_f)$

21. (ITA – 2014)

Um recipiente contém um gás monoatômico ideal inicialmente no estado L, com pressão p e volume V . O gás é submetido a uma transformação cíclica $LMNL$, absorvendo de uma fonte quente uma quantidade de calor Q_1 e cedendo a uma fonte fria uma quantidade de calor Q_2 . Pode-se afirmar que Q_1 é igual a

- a) $30pV$. b) $51pV/2$. c) $8pV$. d) $15pV/2$.
e) $9pV/2$.



Comentários:

Baseando-se no gráfico a transformação absorve calor nos processos LM e MN.

$$Q_H = Q_{LM} + Q_{MN}$$

Processo LM:

$$\tau_{LM} = p \cdot (4V - V) = 3p \cdot V$$

$$\Delta U_{LM} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R(T_M - T_L) = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \left(\frac{4p \cdot V}{n \cdot R} - \frac{p \cdot V}{n \cdot R} \right) = \frac{9}{2} p \cdot V$$

Assim,

$$Q_{LM} = \tau_{LM} + \Delta U_{LM} = \frac{15}{2} \cdot p \cdot V = Q_1$$

Processo MN:

$$\tau_{MN} = 0$$

$$\Delta U_{MN} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R(T_N - T_M) = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \left(\frac{16 \cdot p \cdot V}{n \cdot R} - \frac{4 \cdot p \cdot V}{n \cdot R} \right) = 18 \cdot p \cdot V$$

Assim,

$$Q_1 = 18 \cdot p \cdot V + \frac{15}{2} \cdot p \cdot V = \frac{51}{2} \cdot p \cdot V$$

Portanto, temos duas respostas para a mesma situação. Dados e diagrama inconsistentes.

Gabarito: sem alternativa (enunciado inconsistente)

22. (ITA – 2014)

Pode-se associar a segunda lei da Termodinâmica a um princípio de degradação da energia. Assinale a alternativa que melhor justifica esta associação.

- a) A energia se conserva sempre.
b) O calor não flui espontaneamente de um corpo quente para outro frio.

- c) Uma máquina térmica operando em ciclo converte integralmente trabalho em calor.
d) Todo sistema tende naturalmente para o estado de equilíbrio.
e) É impossível converter calor totalmente em trabalho.

Comentários:

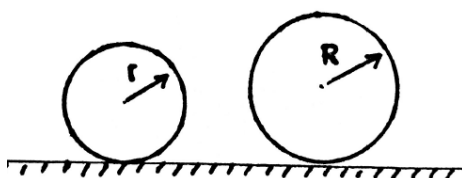
Em um sistema, para processos não ideais, uma parte da energia é gasta, sem conversão de trabalho. Esse fenômeno é chamado de “custo da irreversibilidade”. Assim, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, entropia do universo sempre aumenta em processos irreversíveis, ocorre a degradação da energia.

Gabarito: E**23. (ITA – 2014)**

Considere uma esfera maciça de raio r , massa m , coeficiente de dilatação volumétrica α , feita de um material com calor específico a volume constante c_V . A esfera, sujeita à pressão atmosférica p , repousa sobre uma superfície horizontal isolante térmica e está inicialmente a uma temperatura T alta o suficiente para garantir que a sua energia interna não se altera em processos isotérmicos. Determine a temperatura final da esfera após receber uma quantidade de calor Q , sem perdas para o ambiente. Dê sua resposta em função de g e dos outros parâmetros explicitados.

Comentários:

Com o aquecimento da esfera ela dilatará e, portanto, elevará seu centro de massa, aumento sua energia potencial.



Considerando a dilatação:

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \Rightarrow \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \Rightarrow R^3 = r^3 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

Utilizando a aproximação:

$$(1 + x)^n \approx 1 + nx, \quad \text{para } |x| \ll 1$$

$$R = r \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{3} \cdot \Delta T\right) \Rightarrow R - r = r \cdot \frac{\alpha}{3} \cdot \Delta T$$

Dessa forma, a variação de energia potencial é dada por:

$$\Delta E_P = m \cdot g(R - r) = m \cdot g \cdot r \cdot \frac{\alpha}{3} \cdot \Delta T$$

A esfera realiza um trabalho sobre a atmosfera ao dilatar-se:

$$\tau = P \cdot \Delta V = P \cdot 4\pi r^2(R - r) = 4\pi r^3 \cdot P \cdot \frac{\alpha}{3} \cdot \Delta T$$

Da primeira lei da termodinâmica temos:

$$Q = \Delta U + (\tau + \Delta E_p)$$

$$Q = m \cdot C_V \cdot \Delta T + \left(4\pi r^3 \cdot P \cdot \frac{\alpha}{3} \cdot \Delta T + m \cdot g \cdot r \cdot \frac{\alpha}{3} \cdot \Delta T \right)$$

$$\Delta T = T_f - T = \frac{3Q}{3mC_V + mrg\alpha + 4\pi r^3 p\alpha}$$

Gabarito: $T_f = T + \frac{3Q}{3m \cdot C_V + m \cdot r \cdot g \cdot \alpha + 4\pi \cdot r^3 \cdot p \cdot \alpha}$

24. (ITA – 2015)

Numa expansão muito lenta, o trabalho efetuado por um gás num processo adiabático é

$$\tau_{12} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

Em que P, V, T são, respectivamente, a pressão, o volume e a temperatura do gás, e γ uma constante, sendo os subscritos 1 e 2 representativos, respectivamente, do estado inicial e final do sistema. Lembrando que PV^γ é constante no processo adiabático, esta fórmula pode ser reescrita deste modo:

a) $\frac{P_1 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_1}{V_2}}}$

b) $\frac{P_2 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_2}{V_1}}}$

c) $\frac{P_2 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_1}{V_2}}}$

d) $\frac{P_1 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{V_2}{V_1}}}$

e) $\frac{P_2 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_1}{T_2}}{\frac{V_2}{V_1}}}$

Comentários:

O trabalho de um processo adiabático é dado por:

$$\tau_{12} = \frac{P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1}{\gamma - 1}$$

Para uma transformação adiabática temos:

$$P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma \Leftrightarrow T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}$$

Substituindo as relações acima na expressão do trabalho:

$$\tau_{12} = \frac{P_1 \cdot \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1}{1 - \gamma} = \frac{P_1}{1 - \gamma} \cdot \left(V_1 - V_2 \cdot \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \right)$$

Temos também:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{\ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

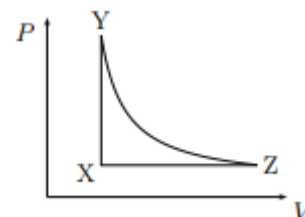
Substituindo na expressão do trabalho:

$$\tau_{12} = \frac{P_1 \left[V_1 - V_2 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right]}{\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\ln \frac{V_1}{V_2}}}$$

Gabarito: A

25. (ITA – 2017)

Uma transformação cíclica $XYZX$ de um gás ideal indicada no gráfico $P \times V$ opera entre dois extremos de temperatura, em que YZ é um processo de expansão adiabática reversível. Considere $R = 2,0 \text{ cal/mol.K} = 0,082 \text{ atm.l/mol.K}$, $P_Y = 20 \text{ atm}$, $V_Z = 4,0 \text{ l}$, $V_Y = 2,0 \text{ l}$ e a razão entre as capacidades térmicas molar, a pressão e a volume constante, dada por $C_P/C_V = 2,0$. Assinale a razão entre o rendimento deste ciclo e o de uma máquina térmica ideal operando entre os mesmos extremos de temperatura.



- a) 0,38 b) 0,44 c) 0,55 d) 0,75 e) 2,25

Comentários:

O processo YZ é um processo adiabático, então:

$$P_Y \cdot V_Y^\gamma = P_Z \cdot V_Z^\gamma \Rightarrow 20 \cdot 2^2 = P_Z \cdot 4^2 \Rightarrow P_Z = 5 \text{ atm}$$

O calor perdido durante o ciclo é dado por:

$$Q_C = Q_{ZX} = n \cdot C_P \cdot \Delta T_{ZX} \Rightarrow Q_{ZX} = n \cdot C_P \cdot \left(\frac{10}{n \cdot R} - \frac{20}{n \cdot R} \right) = - \frac{10 \cdot C_P}{R}$$

O calor ganho durante o ciclo é dado por:

$$Q_H = Q_{YX} = n \cdot C_V \cdot \Delta T_{YX} \Rightarrow Q_{YX} = n \cdot C_V \cdot \left(\frac{40}{n \cdot R} - \frac{10}{n \cdot R} \right) = + \frac{30 \cdot C_V}{R}$$

Temos o rendimento:

$$\eta = 1 + \frac{-\frac{10 \cdot C_P}{R}}{+\frac{30 \cdot C_V}{R}} = 1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{C_P}{C_V} = 1 - \frac{1}{3} \cdot 2 = \frac{1}{3}$$

O rendimento de uma máquina térmica ideal (Carnot), é dado por:

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{T_X}{T_Y} = 1 - \frac{\frac{10}{n \cdot R}}{\frac{40}{n \cdot R}} = \frac{3}{4}$$

Assim, a razão entre o real e o de Carnot é:

$$\frac{\eta}{\eta_{carnot}} = \frac{4}{9} \cong 0,44$$

Gabarito: B

26. (ITA – 2017)

Deseja-se aquecer uma sala usando uma máquina térmica de potência P operando conforme o ciclo de Carnot, tendo como fonte de calor o ambiente externo à temperatura T_1 . A troca de calor através das paredes se dá a uma taxa $\kappa(T_2 - T_1)$, em que T_2 é a temperatura da sala num dado instante e κ , uma constante com unidade em $J/s \cdot K$. Pedem-se: a) A temperatura final de equilíbrio da sala. b) A nova temperatura de equilíbrio caso se troque a máquina térmica por um resistor dissipando a mesma potência P . c) Entre tais equipamentos, indique qual o mais adequado em termos de consumo de energia. Justifique.

Comentários:

a) Para que o sistema se mantenha em equilíbrio, a taxa de perda de calor deve ser a mesma taxa de ganho.

$$\text{Taxa de perda} = k \cdot (T_2 - T_1)$$

Para a máquina térmica realizando o ciclo de Carnot, temos:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{\tau}{Q_H} = \frac{P \cdot t}{Q_H}$$

$$\text{Taxa de ganho} = \frac{Q_H}{t} = \frac{T_2 \cdot P}{T_2 - T_1}$$

Igualando as taxas e ganho e perda:

$$\frac{T_2 \cdot P}{T_2 - T_1} = k \cdot (T_2 - T_1)$$

$$T_2 = \frac{2 \cdot k \cdot T_1 + P + (4 \cdot k \cdot T_1 \cdot P + P^2)^{\frac{1}{2}}}{2k}$$

b) Para um resistor a potência gerada é igual à potência perdida:

$$k \cdot (T_2 - T_1) = P$$

$$T_2 = \frac{P + k \cdot T_1}{k}$$

c) Para o caso do resistor a potência dissipada é advinha diretamente da rede elétrica. Já no caso do aquecedor a potência é acrescida pela potência de retirada da fonte fria. Desse modo, o mais adequado é o aquecedor.

Gabarito: a) $T_2 = \frac{2 \cdot k \cdot T_1 + P + (4 \cdot k \cdot T_1 \cdot P + P^2)^{\frac{1}{2}}}{2k}$ b) $T_2 = \frac{P + k \cdot T_1}{k}$ c) aquecedor de Carnot

27. (ITA – 2018)

No livro Teoria do Calor (1871), Maxwell, escreveu referindo-se a um recipiente cheio de ar:

“... iniciando com uma temperatura uniforme, vamos supor que um recipiente ´e dividido em duas partes por uma divisória na qual existe um pequeno orifício, e que um ser que pode ver as moléculas individualmente abre e fecha esse orifício de tal modo que permite somente a passagem de moléculas rápidas de A para B e somente as lentas de B para A. Assim, sem realização de trabalho, ele aumentará a temperatura de B e diminuirá a temperatura de A em contradição com ... ”.

Assinale a opção que melhor completa o texto de Maxwell.

- a) a primeira lei da termodinâmica.
- b) a segunda lei da termodinâmica.
- c) a lei zero da termodinâmica.
- d) o teorema da energia cinética.
- e) o conceito de temperatura.

Comentários:

O texto se refere a segunda lei da termodinâmica. Mais precisamente ao demônio de Maxwell, que é um experimento projetado e que foi enunciado acima, para sugerir que segunda lei seria verdadeira apenas estatisticamente. Caso contrário, conseguiríamos controlar o fluxo de calor e transferir espontaneamente calor do corpo “frio” para o corpo “quente”.

Gabarito: B

28. (ITA – 2019)

Uma empresa planeja instalar um sistema de refrigeração para manter uma sala de dimensões $4,0 \text{ m} \times 5,0 \text{ m} \times 3,0 \text{ m}$ a uma temperatura controlada em torno de 10°C . A temperatura média do ambiente não controlado é de 20°C e a sala é revestida com um material de 20 cm de espessura e coeficiente de condutibilidade térmica de $0,60 \text{ W/m}^\circ\text{C}$. Sabendo que a eficiência do sistema de refrigeração escolhido é igual a 2,0 e que o custo de 1 kWh é de R\$ 0,50, estime o custo diário de refrigeração da sala.

Comentários:

Consideraremos uma sala de dimensões $a = 3 \text{ m}$, $b = 4 \text{ m}$ e $c = 5 \text{ m}$. A área total da sala é o dobro soma das áreas de três retângulos distintos (a,b), (a,c) e (b,c).

$$A = 2(a \cdot b + b \cdot c + a \cdot c) = 2 \cdot (12 + 20 + 15) = 94 \text{ m}^2$$

A sala absorve do meio uma certa quantidade de energia. Podemos estabelecer o fluxo dessa energia como:

$$\varphi = \frac{k \cdot A \cdot \Delta T}{l} = \frac{0,6 \cdot 94 \cdot (20 - 10)}{0,2} = 2820 \text{ W}$$

A máquina de refrigeração realiza um trabalho para que a temperatura da sala seja mantida constante:

$$e = \frac{|Q_R|}{|\tau|} = 2 \Rightarrow |\tau| = \frac{|Q_R|}{2}, \text{ em que } |Q_R| \text{ é o calor retirado da sala pela máquina de refrigeração.}$$

Para que ocorra equilíbrio, o fluxo de perda de calor deve o mesmo que o fluxo de entrada de calor:

$$\frac{|\tau|}{\Delta t} = \frac{|Q_R|}{2 \cdot \Delta t} = \frac{\varphi}{2} = \frac{2820}{2}$$

O custo para um dia de funcionamento será:

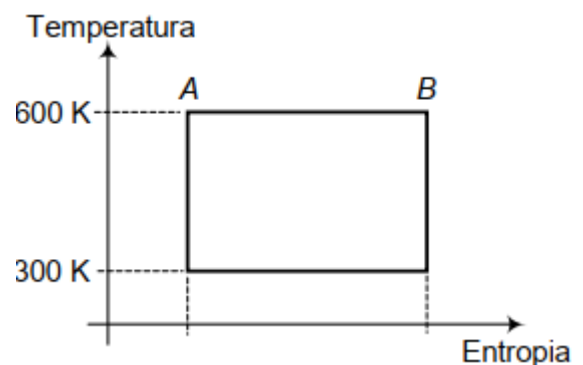
$$Custo = \frac{|\tau|}{\Delta t} \cdot (24 \text{ Hrs}) \cdot (\text{Valor Kwh})$$

$$Custo = R\$ 16,92$$

Gabarito: R\$ 16,92

29. (IME – 2008)

Uma máquina térmica opera a 6000 ciclos termodinâmicos por minuto, executando o ciclo de Carnot, mostrado na figura abaixo. O trabalho desta máquina térmica é utilizado para elevar verticalmente uma carga de 1000 kg com velocidade constante de 10 m/s. Determine a variação da entropia no processo AB, representado na figura. Considere a aceleração da gravidade igual a 10 m/s² e os processos termodinâmicos reversíveis.



Comentários:

No diagrama acima temos que o trabalho realizado é numericamente igual a área do ciclo. A primeira lei em termos diferenciais é:

$$dQ = dU + d\tau$$

Para um ciclo a variação de energia interna é nula:

$$dU = 0 \Rightarrow \frac{dQ}{T} = \frac{d\tau}{T}$$

Mas temos:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Portanto,

$$dS = \frac{d\tau}{T} \Rightarrow \tau = \oint T \cdot dS = \text{Área}$$

Assim, para um ciclo acima:

$$\tau = \text{Área} = (600 - 300).$$

Para 6000 ciclos por minuto, temos uma potência de:

$$P = \frac{6000 \cdot \Delta S}{60} = 30000 \cdot \Delta S$$

Para a elevação da carga proposta e, como a força é constante temos:

$$P = F \cdot v = m \cdot g \cdot v = 1000 \cdot 10 \cdot 10 = 30000 \cdot \Delta S \therefore \Delta S = \frac{10}{3} \text{ J/K}$$

Gabarito: $\frac{10}{3} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

30. (IME – 2009)

Um industrial possui uma máquina térmica operando em um ciclo termodinâmico, cuja fonte de alimentação advém da queima de óleo combustível a 800 K. Preocupado com os elevados custos do petróleo, ele contrata os serviços de um inventor. Após estudo, o inventor afirma que o uso do óleo combustível pode ser minimizado através do esquema descrito a seguir: um quarto do calor necessário para acionar a máquina seria originado da queima de bagaço de cana a 400 K, enquanto o restante seria proveniente da queima de óleo combustível aos mesmos 800 K. Ao ser inquirido sobre o desempenho da máquina nesta nova configuração, o inventor argumenta que a queda no rendimento será inferior a 5%. Você julga esta afirmação procedente? Justifique estabelecendo uma análise termodinâmica do problema para corroborar seu ponto de vista. Considere que, em ambas as situações, a máquina rejeita parte da energia para o ar atmosférico, cuja temperatura é 300 K.

Comentários:

Em uma máquina térmica reversível de Carnot a variação de entropia total do ciclo é nula. Isso porque, a entropia é uma função de estado.

Assim, a somatória de todas as entropias envolvidas deve ser nula. Para uma única fonte térmica:

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \Rightarrow \frac{Q_H}{800} + \frac{Q_C}{300} = 0 \Rightarrow |Q_C| = \frac{3}{8} \cdot |Q_H|$$

O rendimento de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{3}{8} = 62,5\%$$

Para duas fontes térmicas:

$$\frac{Q_{H1}}{T_{H1}} + \frac{Q_{H2}}{T_{H2}} + \frac{Q'_C}{T_C} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{H1}}{400} + \frac{Q_{H2}}{800} + \frac{Q'_C}{300} = 0$$

Do enunciado:

$$Q_{H1} = \frac{1}{4} \cdot Q_H ; Q_{H2} = \frac{3}{4} \cdot Q_H$$

Substituindo os valores:

$$Q'_C = \frac{15}{32} \cdot Q_H$$

Assim, o rendimento é:

$$\eta' = 1 - \frac{Q'_C}{Q_H} = 1 - \frac{15}{32} \Rightarrow \boxed{\eta' = 53,1\%}$$

Gabarito: O rendimento cai 9,4 %, mais que os 5% alegados pelo inventor erroneamente.

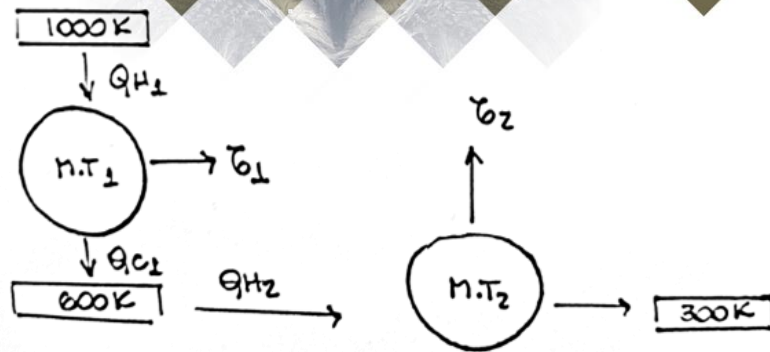
31. (IME – 2012)

Em visita a uma instalação fabril, um engenheiro observa o funcionamento de uma máquina térmica que produz trabalho e opera em um ciclo termodinâmico, extraindo energia de um reservatório térmico a 1000 K e rejeitando calor para um segundo reservatório a 600 K . Os dados de operação da máquina indicam que seu índice de desempenho é 80%. Ele afirma que é possível racionalizar a operação acoplando uma segunda máquina térmica ao reservatório de menor temperatura e fazendo com que esta rejeite calor para o ambiente, que se encontra a 300 K . Ao ser informado de que apenas 60% do calor rejeitado pela primeira máquina pode ser efetivamente aproveitado, o engenheiro argumenta que, sob estas condições, a segunda máquina pode disponibilizar uma quantidade de trabalho igual a 30% da primeira máquina. Admite-se que o índice de desempenho de segunda máquina, que também opera em um ciclo termodinâmico, é metade do da primeira máquina. Por meio de uma análise termodinâmica do problema, verifique se o valor de 30% está correto.

Observação: o índice de desempenho de uma máquina térmica é a razão entre o seu rendimento real e o rendimento máximo teoricamente admissível.

Comentários:

Para a primeira máquina térmica temos:



O primeiro índice de desempenho é dado por:

$$I_1 = \frac{\eta_{real-1}}{\eta_{max-1}} = 0,8$$

O rendimento máximo (Carnot) é dado por:

$$\eta_{max-1} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{600}{1000} = 40\%$$

Portanto, para a primeira máquina:

$$0,8 = \frac{\eta_{real-1}}{40\%} \Rightarrow \eta_{real-1} \cong 32\%$$

Para a segunda máquina térmica, o segundo índice de desempenho é dado por:

$$I_2 = \frac{I_1}{2} = 0,4$$

O rendimento máximo (Carnot) é dado por:

$$\eta_{max-2} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{300}{600} = 50\%$$

Portanto, para a primeira máquina:

$$0,4 = \frac{\eta_{real-2}}{50\%} \Rightarrow \eta_{real-2} \cong 20\%$$

O trabalho realizado pelas máquinas 1 e 2 são:

$$\tau_1 = \eta_{real-1} \cdot Q_{1H} \Rightarrow \tau_1 = 32\% \cdot (\tau_1 + Q_{1C}) \Rightarrow \tau_1 = 0,47 \cdot Q_{1C}$$

$$\tau_2 = \eta_{real-2} \cdot Q_{2H} \Rightarrow \tau_2 = 20\% \cdot 60\% \cdot Q_{1C} \Rightarrow \tau_2 = 0,12 \cdot Q_{1C}$$

A razão verdadeira entre os trabalhos é dada por:

$$\boxed{\frac{\tau_2}{\tau_1} = 25,5\%}$$

Portanto, o valor está incorreto.

Gabarito: 30 % está incorreto, valor verdadeiro é de 25,5 %.

32. (IME – 2017)

Um gás ideal e monoatômico contido em garrafa fechada com $0,1 \text{ m}^3$ está inicialmente a 300 K e a 100 kPa . Em seguida, esse gás é aquecido, atingindo 600 K . Nessas condições, o calor fornecido ao gás, em kJ, foi:

- a) 5 b) 10 c) 15 d) 30 e) 45

Comentários:

Como se trata de um gás ideal, temos a equação de Clapeyron:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow 100 \cdot 10^3 \cdot 0,1 = n \cdot R \cdot 300 \Rightarrow n \cdot R = \frac{100}{3}$$

Como a garrafa é fechada e indeformável (por simplificação), o trabalho realizado/recebido pelo gás é nulo. Através da primeira lei da termodinâmica:

$$Q = \Delta U + \tau = n \cdot C_V \cdot \Delta T + 0 = n \cdot \frac{3R}{2} \cdot \Delta T \Rightarrow Q = \frac{100}{3} \cdot \frac{3}{2} \cdot 300$$

$$\boxed{Q = 15 \text{ kJ}}$$

Gabarito: C

33. (IME – 2017)

Um pesquisador recebeu a incumbência de projetar um sistema alternativo para o fornecimento de energia elétrica visando ao acionamento de compressores de geladeiras a serem empregadas no estoque de vacinas. De acordo com os dados de projeto, a temperatura ideal de funcionamento da geladeira deve ser 4°C durante 10 horas de operação contínua, sendo que a mesma possui as seguintes dimensões: 40 cm de altura, 30 cm de largura e 80 cm de profundidade. Após estudo, o pesquisador recomenda que, inicialmente, todas as faces da geladeira sejam recobertas por uma camada de $1,36 \text{ cm}$ de espessura de um material isolante, de modo a se ter um melhor funcionamento do dispositivo. Considerando que este projeto visa a atender comunidades remotas localizadas em regiões com alto índice de radiação solar, o pesquisador sugere empregar um painel fotovoltaico que converta a energia solar em energia elétrica. Estudos de viabilidade técnica apontam que a eficiência térmica da geladeira deve ser, no mínimo, igual a 50% do máximo teoricamente admissível. Baseado em uma análise termodinâmica e levando em conta os dados abaixo, verifique se a solução proposta pelo pesquisador é adequada.

Dados:

- Condutividade térmica do material isolante: $0,05 \text{ W/m}^\circ\text{C}$;
- Temperatura ambiente da localidade: 34°C ;
- Insolação solar média na localidade: 18 MJ/m^2 , em 10 horas de operação contínua;
- Rendimento do painel fotovoltaico: 10%;
- Área do painel fotovoltaico: 2 m^2 .

Comentários:

Para um refrigerador o coeficiente de desempenho é dado pela seguinte razão:

$$k = \frac{Q_C}{\tau} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}$$

Para um refrigerador de Carnot a igualdade torna-se:

$$k_{\max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} = \frac{277}{307 - 277} = 9,23$$

Assim, a viabilidade térmica (v) desse refrigerador é:

$$v = 0,5 \cdot 9,23 = 4,62$$

O fluxo de calor através desse refrigerador pode ser moldado pela Lei de Fourier:

$$\phi = \frac{K \cdot A \cdot \Delta T}{e} = \frac{Q}{\Delta t}$$

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{0,05 \cdot 1,36 \text{ (m}^2\text{)} \cdot (34 - 4)(^\circ\text{C})}{0,0136 \text{ (m)}} = \frac{Q}{10 \cdot 60 \cdot 60}$$

$$Q = 5,4 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Esse calor Q é o calor que flui de fora para dentro. A potência gerada pelo painel fotovoltaico é:

$$\tau = (\text{rendimento}) \cdot A \cdot I = (0,1) \cdot (2) \cdot (18 \cdot 10^6) = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Para calcular o calor rejeitado utilizamos o conceito de viabilidade térmica:

$$v = \frac{Q_F}{\tau} = \frac{Q_F}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} \Rightarrow Q_F = 16,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Note que o calor rejeitado pela fonte é maior que o calor fornecido. Assim, o processo não é viável.

Gabarito: O coeficiente de desempenho corresponde a 16 % do máximo possível. Logo, a solução não é adequada.

34. (IME – 2018)

Considere as afirmações abaixo, relativas a uma máquina térmica que executa um ciclo termodinâmico durante o qual há realização de trabalho.

Afirmção I. se as temperaturas das fontes forem 27°C e 427°C , a máquina térmica poderá apresentar um rendimento de 40 %.

Afirmção II. Se o rendimento da máquina for 40 % do rendimento ideal para temperaturas das fontes iguais a 27°C e 327°C e se o calor rejeitado pela máquina for 0,8 kJ, o trabalho realizado será 1,8 kJ.

Afirmção III. Se a temperatura de uma das fontes for 727°C e se a razão entre o calor rejeitado pela máquina e o calor recebido for 0,4 a outra fonte apresentará uma temperatura de -23°C no caso de o rendimento da máquina ser 80% do rendimento ideal.

Está(ão) correta(s) a(s) seguinte(s) afirmação(ões):

- a) I, apenas. b) I e II, apenas. c) II e III, apenas.
d) I e III, apenas. e) III, apenas.

Comentários:

I) CORRETA.

Para o rendimento de uma máquina térmica de Carnot temos:

$$\eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{300}{700} = 57,1\%$$

Como o rendimento de Carnot é o máximo atingido, 40% é um valor válido.

II) FALSA.

$$\eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{300}{600} = 1/2$$

O rendimento real é dado por:

$$\eta = 0,4 \cdot \eta_{m\acute{a}x} = 0,2$$

Para o rendimento real temos:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \Rightarrow 0,2 = 1 - \frac{0,8 \text{ kJ}}{|Q_H|} \Rightarrow |Q_H| = 1 \text{ kJ}$$

Da conservação da energia nas máquinas térmica:

$$|Q_H| = |Q_C| + \tau$$

$$\tau = 0,2 \text{ kJ}$$

Portanto, a afirmação é falsa.

III) CORRETA.

Do enunciado $\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 0,4$ e, portanto:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - 0,4 = 0,6$$

O rendimento de Carnot é dado por:

$$\eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{\eta}{0,8} = \frac{0,6}{0,8} \Rightarrow \boxed{\frac{T_C}{T_H} = 0,25}$$

Gabarito: D

35. (IME – 2018)

Durante um turno de 8 horas, uma fábrica armazena 200 kg de um rejeito na fase vapor para que posteriormente seja liquefeito e estocado para descarte seguro. De modo a promover uma melhor eficiência energética da empresa, um inventor propõe o seguinte esquema: a energia proveniente do processo de liquefação pode ser empregada em uma máquina térmica que opera em um ciclo termodinâmico de tal forma que uma bomba industrial de potência 6,4 HP seja acionada continuamente 8 horas por dia. Por meio de uma análise termodinâmica, determine se a proposta do inventor é viável, tomando como base os dados abaixo.

Dados:

- calor latente do rejeito: $2 \cdot 160 \text{ kJ/kg}$;
- temperatura do rejeito antes de ser liquefeito: 127°C ;
- temperatura do ambiente onde a máquina térmica opera: 27°C ;
- rendimento da máquina térmica: 80% do máximo teórico;
- perdas associadas ao processo de acionamento da bomba: 20%; e
- $1 \text{ HP} = 3/4 \text{ kW}$.

Comentários:

Primeiramente, encontra-se a quantidade de calor que pode ser gerada a partir de 200 Kg de vapor:

$$Q = m \cdot L = 200 \cdot (-2160) = -432000 \text{ kJ}$$

A máquina térmica apresenta um rendimento:

$$\eta = 0,8 \cdot \eta_{\text{carnot}}$$

$$\eta = 0,8 \cdot \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) = 0,8 \cdot \left(1 - \frac{300}{400}\right) = 20\%$$

Em uma máquina térmica, sabemos que:

$$\tau = \eta \cdot Q_H = 0,2 \cdot 432000 = 86400 \text{ kJ}$$

O enunciado diz que há perde de 20 % dessa energia:

$$E = 0,8 \cdot \tau = 69120 \text{ kJ}$$

Após 8 horas de uso:

$$\text{Potência} = \frac{E}{\Delta t} = \frac{69120000 \text{ J}}{8 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}} = 2400 \text{ W}$$

A potência em HP será:

$$Pot_{HP} = \frac{2400}{750} = \boxed{3,2 \text{ HP}}$$

Desta maneira a proposta não é válida! Isso porque, apenas 50 % da potência será entregue.

Gabarito: Proposta inviável.

7. Considerações Finais da Aula

Chegamos ao final da nossa aula. Revise todos os conceitos apresentados nessa aula, faça pequenos resumos sobre cada tópico estudado.

Essa aula foi bem densa, com muitos conceitos de difícil entendimento e que exigem muita abstração. Estude com calma e muita concentração a segunda lei, máquinas térmicas, reversibilidade, ciclo de Carnot e entropia.

Nessa aula, utilizamos bastante noções de Cálculo. Fizemos isso apenas para melhor fundamentar nossas explicações. Se você não é familiarizado com essa parte da matemática, não se preocupe. Nosso objetivo é você saber os resultados e como aplicar a teoria na sua resolução no vestibular.

Conte comigo nessa jornada. Quaisquer dúvidas, críticas ou sugestões entre em contato pelo fórum de dúvidas do Estratégia ou se preferir:



@proftoniburgatto

8. Referências bibliográficas

- [1] Calçada, Caio Sérgio. Física Clássica volume 3. 2. Ed. Saraiva Didáticos, 2012. 357p.
- [2] Bukhovtsev, B.B. Krivtchenkov, V.D. Miakishev, G.Ya. Saraeva, I. M. Problemas Seleccionados de Física Elementar. 1 ed. MIR, 1977. 518p.
- [3] Newton, Gualter, Helou. Tópicos de Física volume 2. 16ª ed. Saraiva, 1993. 512p.
- [4] Toledo, Nicolau, Ramalho. Os Fundamentos da Física volume 2. 9ª ed. Moderna. 532p.
- [5] Resnick, Halliday, Jearl Walker. Fundamentos de Física volume 2. 10ª ed. LTC. 297p.
- [6] Paul A. Tipler, Gene Mosca. Física para Cientistas e Engenheiros volume 2. 5ª ed. LTC, 2006. 499 f.
- [7] V. Zubov, V. Shalnov. Problem in Physics. 2ª ed MIR, 1985. 301p.

9. Versão de aula

Versão de Aula	Data da última atualização
1.0	13/07/2021