Exercícios Resolvidos de Termodinâmica

Jason Alfredo Carlson Gallas, professor titular de física teórica,

Doutor em Física pela Universidade Ludwig Maximilian de Munique, Alemanha

Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Física

Matéria para a QUARTA prova. Numeração conforme a **quarta** edição do livro "Fundamentos de Física", Halliday, Resnick e Walker.

Esta e outras listas encontram-se em: http://www.if.ufrgs.br/~jgallas

Conteúdo		22.1 Questões	2
22 ENTROPIA E A II LEI DA TERMO- DINÂMICA		22.2 Exercícios e Problemas	4
	2	22.3 Problemas Adicionais	12

Comentários/Sugestões e Erros: favor enviar para jgallas @ if.ufrgs.br (lista4.tex)

22 ENTROPIA E A II LEI DA TERMODINÂMICA

22.1 Questões

Q-6.

Explique qualitativamente como as forças de atrito entre duas superfícies aumentam a temperatura destas superfícies. Por que o processo inverso não ocorre?

▶ Quando duas superfícies estão em contato, ocorrem interações de natureza elétrica entre as suas moléculas. Com o movimento relativo, essas interações são rompidas, a energia cinética das moléculas aumenta, acarretando um aumento da temperatura das superfícies. No processo inverso, a energia térmica dificultaria a interação entre as moléculas e as forćas envolvidas seriam localizadas e insuficientes para produzir movimento relativo das superfícies.

Q-7.

Um bloco volta à sua posição inicial, depois de se mover dissipando energia por atrito. Por que este processo não é termicamente reversível?

▶ Porque a energia térmica produzida no atrito, não pode ser reconvertida em energia mecânica, conforme a segunda lei da termodinâmica.

Q-10.

Podemos calcular o trabalho realizado durante um processo irreversí vel em termos de uma área num diagrama p - V? Algum trabalho é realizado?

▶ Nos processos irreversíveis há realização de trabalho - sobre o sistema ou pelo sistema sobre o seu ambiente - mas este trabalho $n\tilde{ao}$ pode ser obtido pelo cálculo de uma área no diagrama p - V, porque a pressão do sistema não é definida num processo irreversível.

Q-14.

Sob que condições uma máquina térmica ideal seria 100% eficiente?

▶ A eficiência de uma máquina térmica pode ser expressa por

$$e = rac{|Q_{ ext{H}}| - |Q_{ ext{C}}|}{|Q_{ ext{H}}|}.$$

Para o rendimento ser de 100%, $|Q_c|$, o calor liberado, teria que ser nulo, mas essa seria então uma máquina perfeita que, de acordo com a segunda lei, não existe. Considerando a eficiência expressa em termos das temperaturas extremas,

$$e=1-rac{T_{
m C}}{T_{
m H}},$$

para um rendimento de 100%, a temperatura da fonte fria teria de ser $T_C=0$ K, o que estaria em desacordo com a terceira lei da termodinâmica (ver discussão sobre o zero absoluto, por exemplo, na secão 10.5 do segundo volume do *Curso de Física Básica*, do autor H. Moyses Nussenzveig).

Q-18.

Por que um carro faz menos quilômetros por litro de gasolina no inverno do que no verão?

▶ As máquinas térmicas reais não operam ciclos exatamente reversíveis e quanto maior for a difernça de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria, maior é a quantidade de energia que não se aproveita. Assim, nos dias mais frios, um motor de automóvel tem a sua eficiência diminuída.

Q-21.

Dê exemplos de processos em que a entropia de um sistema diminui, e explique por que a segunda lei da termodinâmica não é violada.

▶ No processo de congelamento de uma amostra de água, a entropia deste sistema diminui, porque a água precisa perder calor para congelar. A segunda lei da termodinâmica não é violada porque a entropia do meio, que recebe o calor cedido pela água, aumenta. Este aumento é maior do que a diminuição, tal que a entropia do sistema + ambiente aumenta.

Q-23.

Duas amostras de um gás, inicialmente à mesma temperatura e pressão, são comprimidas de volume V para o volume V/2, uma isotermicamente e a outra adiabaticamente. Em qual dos casos a pressão final é maior? A entropia do gás varia durante qualquer um dos processos?

▶ No processo isotérmico a pressão final é:

$$p_o V_o = p \frac{V}{2},$$
$$p = 2p_o.$$

No processo adiabático, a pressão final é:

$$p_o V_o^{\gamma} = p \left(\frac{V}{2}\right)^{\gamma},$$
 $p = 2^{\gamma} p_o.$

A pressão final é maior no processo adiabático.

A variação da entropia no processo isotérmico é dada por:

$$\Delta S = nRT \ln \frac{V}{V_o},$$

$$\Delta S = -nRT \ln 2$$
.

No processo adiabático, a entropia não varia, uma vez que ΔQ é nulo neste caso.

Q-25.

Ocorre variação da entropia em movimentos puramente mecânicos?

▶ Sim, por causa da energia térmica produzida pelo atrito.

Q-28.

Calor é transferido do Sol para a Terra. Mostre que a entropia do sistema Terra-Sol aumenta durante o processo.

▶ O Sol libera calor à alta temperatura e tem a sua entropia diminuída. Já a Terra absorve o calor à temperatura bem mais baixa. A entropia da Terra aumenta no processo e este aumento é maior do que a diminuição da do Sol, tal que a variação da entropia do sistema Terra-Sol é positiva.

22.2 Exercícios e Problemas

P-4.

Um mol de um gá ideal monoatômico passa pelo ciclo mostrado na Fig. 22-18. O processo bc é uma expansão adiabática; $p_b = 10,0$ atm, $V_b = 1,00 \times 10^{-3}$ m³, e $V_c = 8,00V_b$. Calcule: (a) o calor adicionado ao gás, (b) o calor cedido pelo gás; (c) o trabalho realizado pelo gás e (d) a eficiência do ciclo.

▶ Para chegar aos resultados pedidos, antes é necessário obter o valor da temperatura e da pressão no final de cada um dos processos do ciclo. Começando com o processo adiabático que liga os estados b e c, tem-se:

$$p_b V_b^{\gamma} = p_c V_c^{\gamma},$$

$$p_c = p_b \Big(\frac{V_b}{V_c}\Big)^{\gamma} = (10~atm) \Big(\frac{10^{-3}}{8,0\times 10^{-3}}\Big)^{1,67} = 0,31~atm = 3,14\times 10^4~Pa.$$

As temperaturas nos estados b e c são:

$$T_b = \frac{p_b V_b}{nR} = \frac{(10)(1,01\times 10^5\,Pa)(1,0\times 10^{-3}\,m^3)}{(1,0)(8,314\,J/mol.K)} = 122~\mathrm{K}.$$

$$T_c = \frac{p_c V_c}{nR} = \frac{(3,14\times 10^4\,Pa)(8,0\times 10^{-3}\,m^3)}{(1,0)(8,314\,J/mol.K)} = 30~\mathrm{K}.$$

Na compressão isobárica, tem-se

$$\frac{T_c}{V_c}=\frac{T_a}{V_a},$$

$$T_a=T_c\,\frac{V_a}{V_c}=(30\,K)\Big(\frac{V_b}{8,0\,V_b}\Big)=3,8~\mathrm{K}.$$

As transferências de calor e o trabalho realizado em cada processo são calculados com a primeira lei:

$$\begin{split} W_{\text{ab}} &= 0, \\ Q_{\text{ab}} &= n\,C_V\Delta T = (1,0)(\frac{3}{2})(8,314\,J/mol.K)(122-3,8)K = 1474\,\text{J}. \\ W_{\text{bc}} &= -\Delta E_{\text{int}} = -n\,C_V\Delta T = (1,0)(\frac{3}{2})(8,314\,J/mol.K)(122-30)K = 1147\,\text{J}. \\ W_{\text{ca}} &= p_a\,(V_a-V_c) = (3,14\times10^4\,Pa)(1,0-8,0)\times10^{-3}\,m^3 = -220\,\text{J}. \\ Q_{\text{ca}} &= n\,C_P\Delta T = (1,0)(\frac{5}{2})(8,314\,J/mol.K)(3,8-30)K = -545\,\text{J}. \end{split}$$

Então, finalmente,

(a)
$$Q_{\text{absorvido}} = Q_{\text{ab}} = 1474 \text{ J}.$$

(b)
$$Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{ca}} = -545 \text{ J}.$$

$$\begin{array}{l} \textbf{(b)} \ Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{ca}} = -545 \ \text{J}. \\ \textbf{(c)} \ W_{\text{fetivo}} = W_{\text{bc}} + W_{\text{ca}} = 1147 - 220 = 927 \ \text{J}. \\ \textbf{(d)} \ e = \frac{|W|}{|Q_{\text{absorvido}}|} = \frac{927}{1474} = 0,63. \end{array}$$

(d)
$$e = \frac{|W|}{|Q_{\text{thermital}}|} = \frac{927}{1474} = 0,63$$

E.7

Para fazer gelo, um freezer extrai 42 kcal de calor de um reservaório a $-12\,^{\circ}\text{C}$ em cada ciclo. O coeficiente de performance do freezer é 5, 7. A temperatura do ambiente é $26\,^{\circ}\text{C}$. (a) Quanto calor, por ciclo, é rejeitado para o ambiente? (b) Qual a quantidade de trabalho por ciclo necessária para manter o freezer em funcionamento?

▶ (a) A performance do freezer é dada por:

$$K = \frac{|Q_{\rm c}|}{|W|}.$$

E o trabalho externo necessário é:

$$W=rac{|Q_{
m c}|}{K}=rac{42\ kcal}{5,7}=7,37\ {
m kcal}.$$
 $|Q_{
m H}|=|W|+|Q_{
m c}|,$ $|Q_{
m H}|=(7,37+42)kcal=49,37\ {
m kcal}.$

(b) W = 7,37 kcal = 31 kJ.

E-10.

Num ciclo de Carnot, a expansão isotérmica de um gás ideal acontece a 400 K e a compressão isotérmica a 300 K. Durante a expansão, 500 cal de calor são transferidas pelo gás. Calcule (a) o trabalho realizado pelo gás durante a expansão térmica; (b) o calor rejeitado pelo gás durante a compressão isotérmica e (c) o trabalho realizado pelo gás durante a compressão isotérmica.

- ▶ (a) Na expansão isotérmica, $\Delta E_{\text{int}} = 0$ e W = Q. Portanto, W = 500 cal = 2093 J.
- (b) Na compressão isotérmica também Q = W, mas o calor é liberado:

$$|Q_{\text{\tiny C}}| = rac{T_{\text{\tiny C}}}{T_{\text{\tiny H}}} \, |Q_{\text{\tiny H}}| = rac{300}{400} 500 = 375 \; ext{cal} \; = \; 1570 \; ext{J}.$$

(c) |W| = 375 cal = 1570 J.

E-15.

Para o ciclo de Carnot ilustrado na Fig. 22-9, mostre que o trabalho realizado pelo gás durante o processo *bc* (passo 2) tem o mesmo valor absoluto que o realizado durante o processo *da* (passo 4).

▶ O processo bc é a expansão adiabática, a temperatura inicial é $T_{\rm H}$ e a final é $T_{\rm C}$ e Q=0. Então, pela primeira lei, $\Delta E_{\rm int}=-W$.

$$\Delta E_{ ext{int}} = n \, C_{ ext{V}} \Delta T = n \, C_{ ext{V}} (T_{ ext{C}} - T_{ ext{H}}),$$
 $W = + n \, C_{ ext{V}} (T_{ ext{H}} - T_{ ext{C}}).$

O processo da é a compressão adiabática, a temperatura inicial é $T_{\rm c}$ e a final é $T_{\rm H}$. $\Delta E_{\rm int} = -W$ e $\Delta E_{\rm int} = n \, C_{\rm v} (T_{\rm H} - T_{\rm c})$. O trabalho é $W = -n \, C_{\rm v} (T_{\rm H} - T_{\rm c})$. Portanto, $|W_{\rm bc}| = |W_{\rm da}|$.

P-20.

Uma bomba térmica é usada para aquecer um edifício. Do lado de fora a temperatura é -5 °C e dentro do edifício deve ser mantida a 22 °C. O coeficiente de performance é 3,8 e a bomba injeta 1,8 Mcal de calor no edifício por hora. A que taxa devemos realizar trabalho para manter a bomba operando?

▶ O calor injetado, expresso em J/s, é:

$$Q_{\rm H} = \frac{(1,8 \times 10^6)(4,186 J)}{3600 s} = 2093 \text{ J/s}.$$

O coeficiente de performance da bomba é dada por:

$$K = rac{|Q_{
m c}|}{|W|} = rac{|Q_{
m H}| - |W|}{|W|} = rac{|Q_{
m H}|}{|W|} - 1.$$

A taxa de realização de trabalho necessária para operar a bomba vai ser então

$$\frac{|W|}{t} = \frac{|Q_{\rm H}|/t}{K+1} = \frac{2093}{3.8+1} = 436 \text{ W}.$$

P-24.

- (a) Mostre que, quando um ciclo de Carnot é traçado num diagrama temperatura (Kelvin) *versus* entropia (*T S*), o resultado é um retângulo. Para o ciclo de Carnot mostrado na Fig. 22-19, calcule (b) o calor ganho e (c) o trabalho realizado pelo sistema.
- ▶ (a) Os dois processos isotérmicos do ciclo de Carnot vão produzir dois segmentos de reta, perpendiculares ao eixo T no diagrama (T S), e os dois processos adiabáticos ocorrem sem trocas de calor, produzindo dois segmentos perpendiculares ao eixo S.
- (b) No diagrama T S, a área sob o segmento de reta ab fornece Q_H e sob o segmento cd, fornece Q_C :

$$Q_{\rm H} = (400 \, K)(0, 60 - 0, 10)J/K = 200 \, \text{J}.$$

(c) Calculando Q_c :

$$Q_{\rm C} = (250 \, K)(0, 1 - 0, 6) \, J/K = -125 \, {\rm J}.$$

E, finalmente, o trabalho realizado pelo sistema é:

$$|W| = |Q_{\rm H}| - |Q_{\rm C}| = 200 - 125 = 75 \text{ J}.$$

P-25.

Numa máquina de Carnot de dois estágios, uma quantidade Q_1 de calor é absorvida à temperatura T_1 , o trabalho W_1 é feito e uma quantidade Q_2 é rejeitada à temperatura T_2 pelo primeiro estágio. O segundo estágio absorve o calor rejeitado pelo primeiro, realiza um trabalho W_2 , e rejeita uma quantidade de calor Q_3 à temperatura T_3 . Prove que a eficiência desta combinação é $\frac{(T_1-T_3)}{T_1}$.

▶ Para o primeiro estágio da máquina pode-se escrever, de acordo com a equação (22-11),

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_2}{T_1},$$

Para o segundo estágio, igualmente,

$$\frac{|Q_3|}{|Q_2|} = \frac{T_3}{T_2}.$$

Essas relações permitem vincular $|Q_1|$ e $|Q_3|$ através de $|Q_2|$:

$$|Q_3| = \frac{T_3}{T_2} \frac{T_2}{T_1} |Q_1|,$$

$$|Q_3| = \frac{T_3}{T_1} |Q_1|.$$

O rendimento da máquina é então expresso por

$$e = 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_1|},$$

que é equivalente a

$$e = 1 - \frac{T_3}{T_1},$$

ou seja, o rendimento da máquina é função das temperaturas extremas entre as quais opera o ciclo.

P-30.

Um mol de um gás ideal monoatômico é usado para realizar trabalho em uma máquina que opera seguindo o ciclo mostrado na Fig. 22-21. Suponha que $p=2p_o$, $V=2V_o$, $p_o=1,01\times10^5$ Pa, e $V_o=0,0225$ m³. Calcule (a) o trabalho realizado por ciclo; (b) o calor adicionado por ciclo durante o trecho de expansão abc, e (c) a eficiência da máquina. (d) Qual a eficiência de Carnot de uma máquina operando entre as temperaturas mais alta e mais baixa que ocorrem neste ciclo? Compare esta eficiência com aquela calculada em (c).

▶ (a) O trabalho líquido produzido por ciclo é igual à área do diagrama *p* - *V* da fig. 22-21. Calculando os trabalhos correspondentes à expansão e à compressão, vem

$$W_{ ext{bc}} = 2p_o(2V_o - V_o) = 2p_oV_o = 4545 ext{ J}.$$
 $W_{ ext{da}} = p_o(V_o - 2V_o) = -p_oV_o = -2272, 5 ext{ J}.$ $W_{ ext{ciclo}} = 4545 - 2272, 5 = 2272, 5 ext{ J}.$

(b) No processo ab, W=0 e $Q=\Delta E_{\text{int}}=n\,C_{\text{v}}\Delta T$. As temperaturas nos estados inicial e final deste processo são:

$$T_{\rm a}=\frac{p_oV_o}{nR}=273,33~{\rm K}.$$

$$T_{\rm b}=\frac{2p_oV_o}{nR}=546,67~{\rm K}.$$

$$Q_{\rm ab}=(1,0\,mol)(\frac{3}{2})(8,314\,J/mol.K)(546,67-273,33)K=3408,70~{\rm J}.$$

$$Q_{
m bc}=n\,C_{
m P}(T_{
m c}-T_{
m b}),$$
 $T_{
m c}=T_{
m b}\,rac{V_{
m c}}{V}=1093,32~{
m K}.$

 $Q_{\mathrm{bc}} = (1,0\,mol)(rac{5}{2})(8,314\,J/mol.K)(1093,32-546,67)K = 11362,30\,\mathrm{J}.$

$$Q_{\rm H} = Q_{\rm ab} + Q_{\rm bc} = 3408, 70 + 11362, 30 = 14771 \,\mathrm{J}.$$

(c) A eficiência da máquina pode ser calculada por

$$e = \frac{|W|}{|Q_{\rm H}|} = \frac{2272, 5}{14771} = 0,154.$$

(d) A eficiência da máquina ideal de Carnot operando entre as mesmas temperaturas extremas seria:

$$e_{ ext{\tiny Carnot}} = 1 - rac{T_{ ext{\tiny H}}}{T_{ ext{\tiny C}}} = 1 - rac{273,33}{1093,32} = 0,75.$$

Comparado o rendimento da máquina com o da máquina ideal, tem-se

$$\frac{e}{e_{\text{Carnot}}} = \frac{0,154}{0,75} = 0,205.$$

O rendimento da máquina é de 20, 50% do da máquina ideal.

P-36.

Um inventor afirma ter criado quatro máquinas, todas operando entre 400 K e 300 K. As características de cada máquina, por ciclo, são as seguintes: máquina (a), $Q_{\rm H}=200$ J, $Q_{\rm C}=-175$ J, W=40 J; máquina (b), $Q_{\rm H}=500$ J, $Q_{\rm C}=-200$ J, W=400 J; máquina (c), $Q_{\rm H}=600$ J, $Q_{\rm C}=-200$ J, W=400 J; máquina (d), $Q_{\rm H}=100$ J, $Q_{\rm C}=-90$ J, $Q_{\rm C}=-90$ J, $Q_{\rm C}=-90$ J, $Q_{\rm C}=-90$ J. Usando a primeira e a segunda leis da termodinâmica, verifique para cada máquina se alguma destas leis está violada.

▶ (a) Primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta E_{ ext{int}} = Q - W,$$
 $Q = |Q_{ ext{H}}| - |Q_{ ext{C}}| = 200 - 175 = 25 ext{ J}.$ $\Delta E_{ ext{int}} = 25 - 40 = -15 ext{ J}.$

Como $\Delta E_{\text{int}} \neq 0$, está violada a primeira lei. Para verificar a segunda lei, calcula-se o rendimento da máquina para ser comparado ao rendimento da máquina ideal de Carnot operando entre as mesmas temperaturas:

$$e_{ ext{máq.}} = rac{|W|}{|Q_{ ext{H}}|} = rac{40}{200} = 0, 2$$
 $e_{ ext{Carnot}} = rac{T_{ ext{H}} - T_{ ext{C}}}{T_{ ext{H}}} = rac{400 - 300}{400} = 0, 25$

Como $e_{ ext{máq.}} < e_{ ext{Carnot}}$, a segunda lei não está violada.

(b)

$$Q = |Q_{ ext{H}}| - |Q_{ ext{C}}| = 300 ext{ J}$$
 $\Delta E_{ ext{int}} = 300 - 400 = -100 ext{ J}.$

Como $\Delta E_{\text{int}} \neq 0$, esta máquina também viola a primeira lei.

$$e_{ ext{máq.}} = rac{|W|}{|Q_{ ext{H}}|} = rac{400}{500} = 0,8$$

Sendo $e_{\text{máq.}} > e_{\text{Carnot}}$, também está violada a segunda lei.

(c)

$$Q = |Q_{
m H}| - |Q_{
m C}| = 600 - 200 = 400 \;
m J.$$
 $\Delta E_{
m int} = 400 - 400 = 0,$ $e_{
m máq.} = rac{|W|}{|Q_{
m H}|} = rac{400}{600} = 0,67$

Esta máquina está de acordo com a primeira lei, mas viola a segunda, uma vez que $e_{\text{máq.}} > e_{\text{Carnot}}$. (d)

$$egin{align} Q = |Q_{ ext{ iny H}}| - |Q_{ ext{ iny C}}| = 100 - 90 = 10 ext{ J} \ \Delta E_{ ext{ iny Int}} = 10 - 10 = 0, \ e_{ ext{ iny máq.}} = rac{|W|}{|Q_{ ext{ iny H}}|} = rac{10}{100} = 0, 10 \ \end{array}$$

Esta máquina está de acordo com a primeira e a segunda leis.

E-41.

Suponha que a mesma quantidade de calor, por exemplo, 260 J, é transferida por condução de um reservatório a 400 K para outro a (a) 100 K, (b) 200 K, (c) 300 K e (d) 360 K. Calcule a variação de entropia em cada caso.

▶ (a) Se
$$T_c = 100 \text{ K}$$
,
$$\Delta S_{\rm H} = \frac{Q_{\rm H}}{T_{\rm H}} = \frac{-260}{400} = -0,65 \text{ J/K}.$$

$$\Delta S_{\rm C} = \frac{Q_{\rm C}}{T_{\rm C}} = \frac{260}{100} = 2,6 \text{ J/K}.$$

$$\Delta S = \Delta S_{\rm H} + \Delta S_{\rm c} = -0,65 + 2,6 = 1,95 \text{ J/K}.$$
 (b) $T_{\rm C} = 200 \text{ K}$
$$\Delta S_{\rm C} = \frac{Q_{\rm C}}{T_{\rm C}} = \frac{260}{200} = 1,30 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = -0,65 + 1,30 = 0,65 \text{ J/K}$$
 (c) $T_{\rm C} = 300 \text{ K}$
$$\Delta S_{\rm C} = \frac{Q_{\rm C}}{T_{\rm C}} = \frac{260}{300} = 0,87 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = -0,65 + 0,87 = 0,22 \text{ J/K}.$$
 (d) $T_{\rm C} = 360 \text{ K}$
$$\Delta S_{\rm C} = \frac{Q_{\rm C}}{T_{\rm C}} = \frac{260}{360} = 0,72 \text{ J/K}.$$

$$\Delta S = -0,65 + 0,72 = 0,07 \text{ J/K}.$$

P-44.

Um cubo de gelo de $10 \text{ g a} - 10 \,^{\circ}\text{C}$ é colocado num lago que está a $15 \,^{\circ}\text{C}$. Calcule a variação de entropia do sistema quando o cubo de gelo atingir o equilíbrio térmico com o lago. O calor específico do gelo é $0,50 \,\text{cal/g.}^{\circ}\text{C}$. (*Sugestão*: O cubo de gelo afetará a temperatura do lago?)

▶ É claro que o cubo de gelo *não* afeta a temperatura do lago. O gelo vai absorver calor para derreter e ter sua temperatura final elevada até 15 °C. Nessa transferência de calor, a variação de entropia do lago será negativa e a do gelo, positiva. Começando a calcular as variações de entropia do gelo, tem-se:

$$\begin{split} \Delta S_{\text{gelo}} &= m \, c \, \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = (10 \, g)(0, 50 \, cal/g.K) \, ln \frac{273}{263} = 0, 19 \, \text{cal/K}. \\ \Delta S_{\text{gelo}} &= \frac{m \, L_{\text{F}}}{T} = \frac{(10 \, g)(80 \, cal/g)}{273 \, K} = 2, 93 \, \text{cal/K}. \\ \Delta S_{\text{água}} &= m \, c_{\text{água}} \, \int_{T_c}^{T_f} \frac{dT}{T} = (10 \, g)(1, 0 \, cal/g.K) \, ln \frac{288}{273} = 0, 54 \, \text{cal/K}. \end{split}$$

O calor cedido pelo lago para levar o gelo ao seu estado final de equilíbrio é:

$$Q_{\text{lago}} = (10 \, g)[(0.50 \, cal/g.K)(10 \, K) + 80 \, cal/g + (1.0 \, cal/g.K)(15 \, K)] = 1000 \, \text{cal}.$$

A variação de entropia do lago vai ser:

$$\Delta S_{ ext{ iny lago}} = rac{-1000\,cal}{288\,K} = -3,47 ext{ cal/K}.$$

A variação de entropia do sistema é, então,

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 0, 19 + 2, 93 + 0, 54 = 3,66 \text{ cal/K}.$$

Já a variação de entropia do sistema + ambiente é:

$$\Delta S = -3,47 + 3,66 = 0,19 \text{ cal/K}.$$

P-48.

Um mol de um gás ideal monoatômico evolui de um estado inicial à pressão p e volume V até um estado final à pressão 2p e volume 2V, através de dois diferentes processos. (I) Ele expande isotermicamente até dobrar o volume e, então, sua pressão aumenta a volume constante até o estado final. (II) Ele é comprimido isotermicamente até duplicar a pressão e, então, seu volume aumenta isobaricamente até o estado final. Mostre a trajetória de cada processo num diagrama p-V. Para cada processo calcule, em função de p e de V: (a) o calor absorvido pelo gás em cada parte do processo; (b) o trabalho realizado pelo gás em cada parte do processo; (c) a variação da energia interna do gás, $E_{\text{int,f}} - E_{\text{int,i}}$ e (d) a variação de entropia do gás, $S_{\text{f}} - S_{\text{i}}$.

▶ (I) Expansão isotérmica: $\Delta E_{\text{int}} = 0$ e Q = W; (a) e (b)

$$Q_{\scriptscriptstyle \mathrm{ia}} = W_{\scriptscriptstyle \mathrm{ia}} = RT \ ln rac{V_f}{V_i} = p V \ ln \ 2$$

Processo isocórico: W = 0 e $\Delta E_{\text{int}} = Q$;

$$Q_{\scriptscriptstyle \mathrm{af}} = C_{\scriptscriptstyle \mathrm{V}} \Delta T = rac{3}{2} \, R (T_{\scriptscriptstyle \mathrm{f}} - T_{\scriptscriptstyle \mathrm{a}})$$

$$T_{\scriptscriptstyle
m a} = rac{pV}{R}; \quad T_{\scriptscriptstyle
m f} = rac{4pV}{R} = 4T_{\scriptscriptstyle
m a}.$$

$$Q_{\scriptscriptstyle
m af} = rac{3}{2} R (4-1) rac{p V}{R} = rac{9}{2} p V$$

(c)
$$\Delta E_{ ext{int,inf}} = Q_{ ext{af}} = rac{9}{2} p V$$

$$\Delta S_{ ext{ia}} = rac{Q_{ ext{ia}}}{T} = rac{pV \ ln \ 2}{T} = R \ ln \ 2.$$
 $\Delta S_{ ext{af}} = C_{ ext{V}} \int_{T_{-}}^{T_{
m f}} rac{dT}{T} = rac{3}{2} R \ ln \ 4 = 3 R \ ln \ 2.$

$$\Delta S_{\text{\tiny (I)}} = \Delta S_{\text{\tiny ia}} + \Delta S_{\text{\tiny af}} = (1+3)R \ln 2 = 4R \ln 2.$$

(II) Compressão isotérmica: $\Delta E_{\text{int}} = 0$ e Q = W,

(a) e (b)

Expansão isobárica:

$$egin{aligned} Q_{ ext{ib}} &= W_{ ext{ib}} = RT \ln rac{V_{ ext{b}}}{V}, \quad V_{ ext{b}} = rac{V}{2}, \ Q_{ ext{ib}} &= W_{ ext{ib}} = - pV \ln 2. \end{aligned}$$

 $Q_{\scriptscriptstyle \mathrm{ib}} = W_{\scriptscriptstyle \mathrm{ib}} = -\,pV\,ln\,2$

$$Q_{ ext{ iny bf}} = C_{ ext{ iny P}} \Delta T = rac{5}{2} R (T_{ ext{ iny f}} - T_{ ext{ iny b}}),$$

$$rac{2p(rac{V}{2})}{T_{\scriptscriptstyle \mathrm{b}}} = rac{2p\,2V}{T_{\scriptscriptstyle \mathrm{f}}}, \quad T_{\scriptscriptstyle \mathrm{f}} = 4T_{\scriptscriptstyle \mathrm{b}}.$$

$$Q_{\rm bf} = \frac{5}{2}R(4-1)\frac{pV}{R} = \frac{15}{2}pV.$$

$$W_{\rm bf} = p\Delta V = 2p(2V-0,5V) = 3pV.$$
 (c)
$$\Delta E_{\rm int,bf} = Q_{\rm bf} - W_{\rm bf} = \left(\frac{15}{2} - \frac{6}{2}\right)pV = \frac{9}{2}pV.$$
 (d)
$$\Delta S_{\rm ib} = -R\ln 2.$$

$$\Delta S_{\rm bf} = C_{\rm P} \int_{T_{\rm b}}^{T_{\rm f}} \frac{dT}{T} = \frac{5}{2}R\ln 4 = 5R\ln 2.$$

$$\Delta S_{\rm (II)} = \Delta S_{\rm ib} + \Delta S_{\rm bf} = (-1+5)R\ln 2 = 4R\ln 2.$$

Sendo a entropia uma variável de estado, confirma-se que $\Delta S_{\text{\tiny (I)}} = \Delta S_{\text{\tiny (II)}}.$

P-53.

Um mol de um gás monoatômico passa pelo ciclo mostrado na Fig. 22-24. (a) Quanto trabalho é realizado quando o gás se expande de a até c pelo caminho abc? (b) Quais as variações de energia interna e entropia de b até c? (c) Quais as variações de energia interna e entropia num ciclo completo? Expresse todas as respostas em termos de p_o , V_o , R e T_o .

▶ (a) No caminho abc só há realização de trabalho no processo isobárico ab. W_{ab} é igual à área do gráfico sob o segmento de reta ab:

$$W_{ab} = p\Delta V = 3p_o V_o$$
.

(b) No processo isocórico bc, as temperaturas, inicial e final, são:

$$T_{\scriptscriptstyle
m a}=rac{p_oV_o}{R},$$
 $T_{\scriptscriptstyle
m b}=T_{\scriptscriptstyle
m a}rac{4V_o}{V_o}=4T_{\scriptscriptstyle
m a}.$ $T_{\scriptscriptstyle
m c}=rac{(4T_{\scriptscriptstyle
m a})(2p_o)}{p_o}=8T_{\scriptscriptstyle
m a}.$

Para a variação da energia interna vem,

$$\Delta E_{ ext{int,bc}} = n \, C_{ ext{V}} \Delta T = (1,0) (rac{3}{2} \, R) (8-4) T_{ ext{a}} = 6 R T_{ ext{a}}.$$

E para a variação de entropia, tem-se

$$egin{align} \Delta S_{ ext{bc}} &= n\,C_{ ext{V}}\,\int_{T_{ ext{b}}}^{T_{ ext{c}}}\,rac{dT}{T} = n\,C_{ ext{V}}\,lnrac{T_{ ext{c}}}{T_{ ext{b}}}, \ \ \Delta S_{ ext{bc}} &= rac{3}{2}R\,ln\,2. \end{align}$$

(c) A variação da energia interna no ciclo deve ser nula. Pode-se confirmar isso calculando-se as variações associadas aos processos *ab* e *ca* e somando-as ao já conhecido valor da variação no processo *bc*:

$$\begin{split} \Delta E_{\text{int,ab}} &= n \, C_{\text{v}} \Delta T = (1,0) (\frac{3}{2} \, R) (4-1) \frac{p_o V_o}{R} = \frac{9}{2} p_o V_o. \\ \Delta E_{\text{int,ca}} &= n \, C_{\text{v}} \Delta T = (1,0) (\frac{3}{2} \, R) (1-8) \frac{p_o V_o}{R} = -\frac{21}{2} p_o V_o. \end{split}$$

$$\Delta E_{ ext{int,ciclo}} = \Delta E_{ ext{int,ab}} + \Delta E_{ ext{int,bc}} + \Delta E_{ ext{int,ca}} = (rac{9}{2} + 6 - rac{21}{2}) P_o V_o = 0.$$

Para calcular a variação de entropia no ciclo, também se precisa calcular a variação correspondente aos processos *ab* e *ca* e somar os resultados ao valor já obtido para o processo *bc*. Começando pelo processo isobárico *ab*:

$$\Delta S_{ ext{ab}} = n \, C_{ ext{P}} \, \int_{T}^{T_{ ext{b}}} \, rac{dT}{T} = (1,0) (rac{5}{2} \, R) \, ln \, 4 = 5 R \, ln \, 2.$$

Como o processo ca não é nem a pressão, nem a volume constante, usam-se dois outros processos que levem o sistema do estado c ao estado a. Considere-se primeiro um processo à pressão constante, $2p_o$, no qual o volume seja reduzido de $4V_o$ a V_o :

$$rac{T_{
m c}}{V_{
m c}} = rac{T_{
m d}}{V_{
m d}},$$
 $T_{
m d} = rac{8p_oV_o}{R}rac{V_o}{4V_o} = rac{2p_oV_o}{R}.$ $\Delta S_{
m cd} = n\,C_{
m P}\int_T^{T_{
m d}}rac{dT}{T} = (1,0)(rac{5}{2}\,R)\,lnrac{1}{4} = -5Rln\,2.$

Agora, considere-se um processo a volume constante, que leve o sistema do estado intermediário d ao estado a:

$$\Delta S_{ ext{ iny da}} = n \, C_{ ext{ iny V}} \, \int_{T_{ ext{ iny d}}}^{T_{ ext{ iny a}}} rac{dT}{T} = (1,0) (rac{3}{2} \, R) ln \, rac{1}{2} = -rac{3}{2} R \, ln \, 2.$$

E, finalmente, a variação de entropia no ciclo é:

$$\Delta S_{
m ciclo} = \Delta S_{
m ab} + \Delta S_{
m bc} + \Delta S_{
m cd} + \Delta S_{
m da} = (5 + rac{3}{2} - 5 - rac{3}{2}) \, R \, ln \, 2 = 0.$$

22.3 Problemas Adicionais

P-56.

Um mol de um gás ideal é usado em uma máquina que opera seguindo o ciclo da Fig. 22-26. *BC* e *DA* são processos adiabáticos reversíveis. (a) O gás é monoatômico, diatômico ou poliatômico? (b) Qual a eficiência da máquina?

▶ (a) Considerando o processo adiabático BC e tomando os valores inicial e final para a pressão e o volume do gráfico, vem

$$\begin{aligned} p_o(2V_o)^\gamma &= \frac{p_o}{32}(16V_o)^\gamma, \\ 32 \times 2^\gamma \times V_o^\gamma &= 16^\gamma V_o^\gamma, \\ 2^{(5+\gamma)} &= 2^{4\gamma}, \\ 5+\gamma &= 4\gamma \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{5}{3}, \end{aligned}$$

O gás é, portanto, monoatômico.

(b) Para obter a eficiência do ciclo, é preciso calcular o calor absorvido e o calor liberado. No processo AB tem-se:

$$Q_{\scriptscriptstyle \mathrm{AB}} = n \, C_{\scriptscriptstyle \mathrm{P}} \Delta T$$

Para obter a variação da temperatura neste processo, faz-se

$$T_{\scriptscriptstyle
m A} = rac{p_o V_o}{R},$$

$$T_{ ext{B}} = rac{p_o(2T_o)}{R} = 2T_{ ext{A}}.$$
 $Q_{ ext{AB}} = (1,0\,mol)(rac{5}{2}\,R)(rac{p_oV_o}{R}) = rac{5}{2}p_oV_o.$

No processo CD tem-se:

$$Q_{\rm CD} = n C_{\rm P} \Delta T$$

Calculando as variações de temperatura necessárias,

$$\begin{split} T_{\mathrm{B}}V_{\mathrm{B}}^{\gamma-1} &= T_{\mathrm{C}}V_{\mathrm{C}}^{\gamma-1},\\ \frac{2p_{o}V_{o}}{R}(2V_{o})^{\gamma-1} &= T_{\mathrm{c}}(16V_{o})^{\gamma-1},\\ T_{\mathrm{C}} &= \frac{1}{2}\,\frac{p_{o}V_{o}}{R}. \end{split}$$

No processo isobárico CD, vem

$$rac{V_{
m c}}{T_{
m c}} = rac{V_{
m D}}{T_{
m D}},$$

$$T_{
m D} = T_{
m c} rac{V_{
m D}}{V_{
m C}} = rac{p_o V_o}{2R} rac{8 V_o}{16 V_o} = rac{p_o V_o}{4R}.$$

$$Q_{
m CD} = (1,0\,mol)(rac{5}{2}\,R)(-rac{p_o V_o}{2R}) = -rac{5 p_o V_o}{4}.$$

A eficiência do ciclo é dada por:

$$e = rac{|Q_{ ext{AB}}| - |Q_{ ext{CD}}|}{|Q_{ ext{AB}}|}, \ e = rac{5/2 - 5/4}{5/2} = 0, 5.$$

P-57.

Um mol de um gás ideal monoatômico, inicialmente à pressão de $5,00 \text{ kN/m}^2$ e temperatura de 600 K expande a partir de um volume inicial $V_i = 1,00 \text{ m}^3$ até $V_f = 2,00 \text{ m}^3$. Durante a expansão, a pressão p e o volume do gás estão relacionados por

$$p = (5,00 \times 10^3) e^{(V_i - V)/a}$$

onde p está em kN/m², V_i e V_f estão em m³ e a=1,00 m³. Quais são: (a) a pressão final e (b) a temperatura final do gás? (c) Qual o trabalho realizado pelo gás durante a expansão? (d) Qual a variação de entropia do gás durante a expansão? (Sugestão: use dois processos reversíveis simples para achar a variação de entropia.)

▶ (a) Simplesmente substituindo os dados fornecidos na relação dada para a pressão em termos do volume, vem

$$p(V=2,0\,m^3) = (5,0\times 10^3)e^{(1,00-2,00)}/1,00 = 1,84\times 10^3 \text{ N/m}^2.$$

(b) Para a temperatura final tem-se:

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f V_f}{T_f},$$

$$T_f = \frac{(1,84\times 10^3~Pa)(2,00~m^3)}{(5,00\times 10^3~Pa)(1,00~m^3)}\,600~K = 442~\mathrm{K}.$$

Para calcular o trabalho realizado pelo gás, vem:

$$W = \int p \, dV$$

$$W = p_i \int_{V_i}^{V} e^{(V_i - V)/a} \, dV$$

$$W = p_i e^{V_i/a} \Big[-a V^{-V/a} \Big]_{V_i}^{V}$$

$$W = p_i a e^{V_i/a} \Big[-e^{-V/a} + e^{-V_i/a} \Big]$$

$$W = (5,00 \times 10^3)(1,00)e^1 \Big[-e^{-2} + e^{-1} \Big]$$

$$W = (5,00 \times 10^3) \Big[-e^{-1} + 1 \Big] = 3,16 \text{ kJ}.$$

(d) Para calcular a variação de entropia, consideram-se dois processos sucessivos pelos quais o sistema passa do estado inicial ao final. Começando por um processo isotérmico a $T=600~{\rm K}$, no qual $\Delta E_{\rm int}=0~{\rm e}~Q=W$, tem-se

$$Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = (1, 0 \, mol)(8, 314 \, J/mol.K)(600 \, K) \ln \frac{2, 00}{1, 00} = 3458 \text{J}.$$

$$\Delta S_I = \frac{Q}{T} = 5,76 \text{ J/K}.$$

Considere-se agora um processo isocórico, no qual a pressão e a temperatura chegam aos valores finais:

$$W=0 \ \ {
m e} \ \ Q=nC_{
m v}\Delta T,$$

$$\Delta S_{II}=\int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T}=nC_{
m v} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T},$$

$$\Delta S_{II}=nC_{
m v} \ln \frac{T_f}{T_i}=(1,0\,mol)(\frac{3}{2}\,R) \ln \frac{442}{600}=-3,81\,{
m J/K}.$$

A variação de entropia é então

$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} = 5,76 - 3,81 = 1,95 \text{ J/K}.$$