

$$\Delta S^R (\text{universo}) = \Delta S^R (\text{gás}) + \Delta S^R (\text{vizinhança}) = 0 \quad (10.9.10)$$

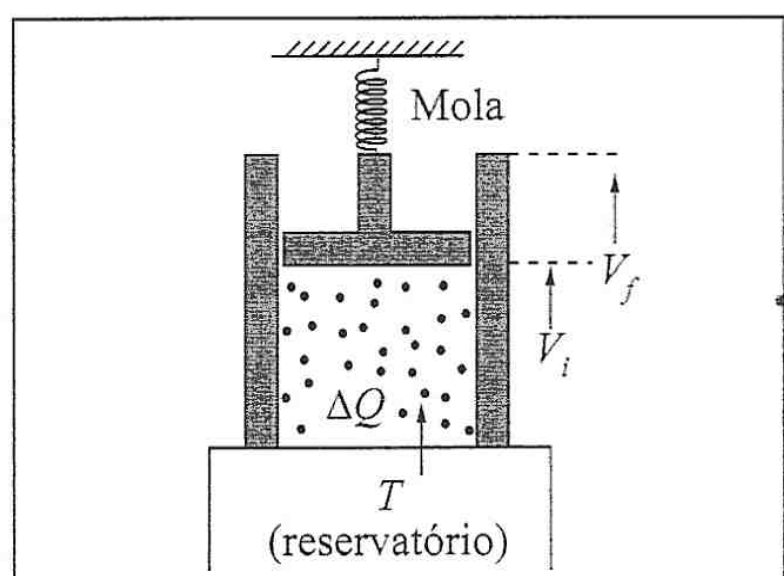


Figura 10.21 — Expansão reversível

O trabalho $W_{i \rightarrow f}$ na expansão reversível pode em princípio ser utilizado para levantar um peso ou para comprimir uma mola (Fig. 10.21), onde fica armazenado sob a forma de energia potencial e pode ser reconvertido em trabalho mecânico.

No processo irreversível de expansão livre, não há troca de calor com a vizinhança, de modo que ($I =$ irreversível)

$$\Delta S^I (\text{vizinhança}) = 0 \quad (10.9.11)$$

ao passo que

$$\Delta S^I (\text{gás}) = \Delta S^R (\text{gás}) = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (10.9.12)$$

pela (10.8.3). Logo,

$$\Delta S^I (\text{universo}) = \Delta S^R (\text{gás}) + \Delta S^I (\text{vizinhança}) = \Delta S^R (\text{gás}) > 0 \quad (10.9.13)$$

e não é realizado trabalho na expansão livre ($W_{i \rightarrow f} = 0$).

Logo, no caso irreversível, é desperdiçada uma quantidade de trabalho [cf. (10.9.9), (10.9.12)]

$$W_{i \rightarrow f} = \Delta Q = T \Delta S^I (\text{universo}) \quad (10.9.14)$$

que poderia ter sido utilizada se a transformação tivesse sido efetuada de forma reversível. O aumento de entropia do universo no processo irreversível reflete uma degradação de energia.

Considerações análogas se aplicam a outros processos irreversíveis. Na condução de calor, quando dois corpos em contato térmico equilibram sua temperatura, está havendo degradação de energia, pois poderíamos utilizar a diferença de temperatura para acionar um motor térmico, cujo rendimento seria máximo no caso reversível (máquina de Carnot). No caso de atrito, a dissipação de energia mecânica pela conversão em calor é óbvia.

Esta é a conexão entre a 2.^a lei da termodinâmica e os esforços no sentido de evitar o desperdício de energia (questão (v) da Seção 10.1).

No Capítulo 12, discutiremos a interpretação microscópica da entropia, que permite compreender de forma mais aprofundada a conexão entre a 2.^a lei da termodinâmica e o problema da “seta do tempo”.

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 10

1. Demonstre que duas adiabáticas nunca podem se cortar. *Sugestão:* Supondo que isto fosse possível, complete um ciclo com uma isoterma e mostre que a 2.^a lei da termodinâmica seria violada se um tal ciclo existisse.
2. Uma usina termoelétrica moderna opera com vapor de água superaquecido, a temperaturas da ordem de 500°C, e é resfriada com água de rio, tipicamente a 20°C. Devido a inúmeros tipos de perdas, a eficiência máxima que se consegue atingir na prática é da ordem de 40%. Que fração da eficiência máxima idealmente possível para esses valores isto representa?

3. Chama-se *coeficiente de desempenho* K de um refrigerador a razão Q_2/W , onde Q_2 é a quantidade de calor removida da fonte fria (congelador) e W o trabalho fornecido pelo compressor, por ciclo de refrigeração. (a) Para um refrigerador de Carnot ideal, exprima K em função das temperaturas T_1 e T_2 das fontes quente e fria, respectivamente. (b) Exprima K em função da eficiência da máquina de Carnot obtida operando o refrigerador em sentido inverso. (c) Um dado refrigerador doméstico tem coeficiente de desempenho 40% do ideal; o motor do compressor tem 220W de potência e o congelador é mantido a -13°C . Para uma temperatura ambiente de 27°C , qual é a quantidade de calor removida do congelador, em 15 min de funcionamento do motor? Que quantidade de gelo ela permitiria formar, partindo de água a uma temperatura próxima de 0°C ? O calor latente de fusão do gelo é 80 cal/g.

4. Um mol de um gás ideal diatômico ($\gamma = 7/5$) descreve o ciclo ABCDA (Fig. P.1), onde P é medido em bar e V em l. (a) Calcule a temperatura nos vértices. (b) Calcule a eficiência de um motor térmico operando segundo esse ciclo. (c) Compare o resultado (b) com a eficiência máxima ideal associada às temperaturas extremas do ciclo.

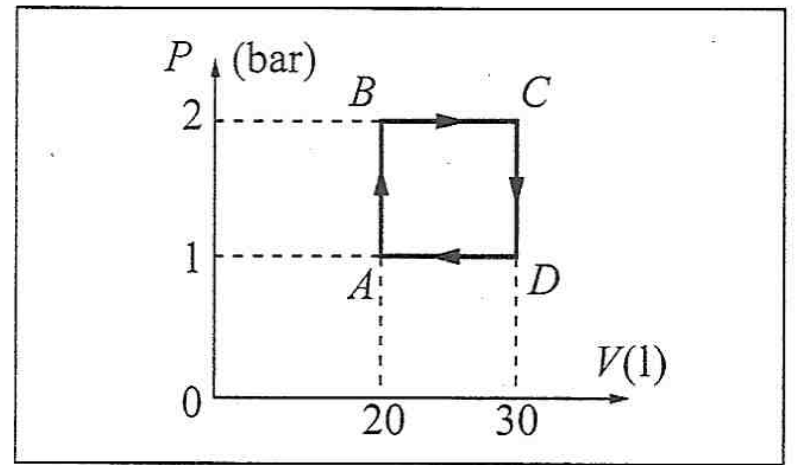


Figura P.1

5. Um gás ideal com $\gamma = 5/3$ sofre uma expansão isotérmica em que seu volume aumenta de 50%, seguida de uma contração isobárica até o volume inicial e de aquecimento, a volume constante, até a temperatura inicial. (a) Calcule o rendimento deste ciclo. (b) Compare o resultado com o rendimento de um ciclo de Carnot que opere entre as mesmas temperaturas extremas.

6. Um gás ideal de coeficiente adiabático γ é submetido ao ciclo ABCA da Fig. P.2, onde AB é um segmento de reta. (a) Calcule o rendimento. (b) Mostre que ele é menor do que o rendimento de um ciclo de Carnot operando entre as mesmas temperaturas extremas.

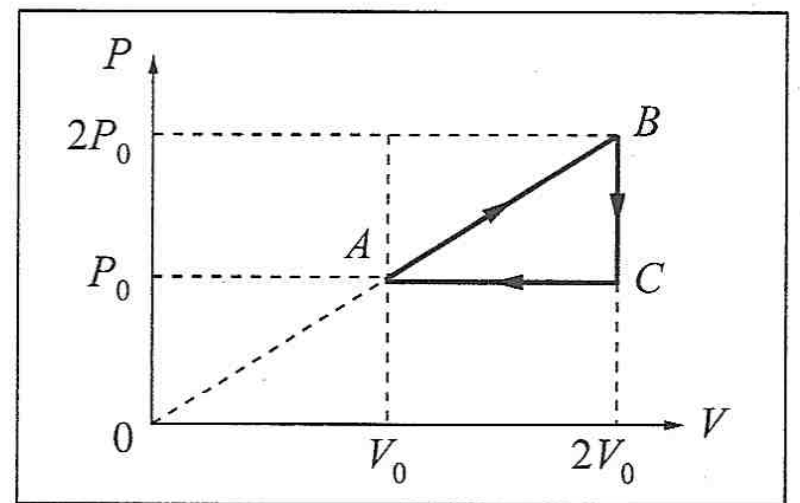


Figura P.2

7. Numa máquina térmica, o agente é um gás ideal de coeficiente adiabático γ , que executa o ciclo da Fig. P.3, onde BC é uma adiabática e CA uma isoterma. (a) Calcule o rendimento em função de r e γ . (b) Exprima o resultado em função da razão $\rho = T_1/T_2$ entre as temperaturas extremas. (c) Para $\gamma = 1,4$ e $r = 2$, qual é a razão entre o rendimento obtido e o rendimento de um ciclo de Carnot que opere entre T_1 e T_2 ?

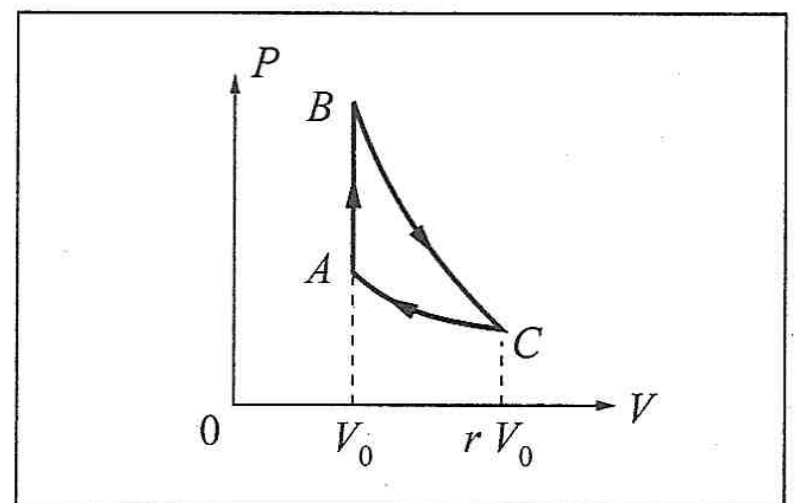


Figura P.3

8. A Fig. P.4, onde AB e CD são adiabáticas, representa o *ciclo de Otto*, esquematização idealizada do que ocorre num motor a gasolina de 4 tempos: AB representa a compressão rápida (adiabática) da mistura de ar com vapor de gasolina, de um volume inicial V_0 para V_0/r ($r \equiv$ taxa de compressão); BC representa o aquecimento a volume constante devido à ignição; CD é a expansão adiabática dos gases aquecidos, movendo o pistão; DA simboliza a queda de pressão associada à exaustão dos gases da combustão. A mistura é tratada como um gás ideal de coeficiente adiabático γ . (a) Mostre que o rendimento do ciclo é dado por

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

- (b) Calcule η para $\gamma = 1,4$ e $r = 10$ (compressão máxima permissível para evitar pré-ignição).

9. O *ciclo Diesel*, representado na Fig. P.5, onde AB e CD são adiabáticas, esquematiza o que ocorre num motor Diesel de 4 tempos. A diferença em relação ao ciclo de Otto (Problema 8) é que a taxa $r_c = V_0/V_1$ de compressão adiabática é maior, aquecendo mais o ar e permitindo que ele inflame o combustível injetado sem necessidade de uma centelha de ignição: isto ocorre a pressão constante, durante o trecho BC ; a taxa de expansão adiabática associada a CD é $r_e = V_0/V_2$ (a) Mostre que o rendimento do ciclo Diesel é dado por

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

- (b) Calcule η para $r_c = 15$, $r_e = 5$, $\gamma = 1,4$. (c) Compare o resultado com o rendimento de um ciclo de Carnot entre as mesmas temperaturas extremas.

10. O *ciclo de Joule*, representado na Fig. P.6, onde AB e CD são adiabáticas, é uma idealização do que ocorre numa turbina a gás: BC e DA representam respectivamente aquecimento e resfriamento a pressão constante; $r = P_B/P_A$ é a taxa de compressão. (a) Mostre que o rendimento do ciclo de Joule é dado por

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

- (b) Calcule o rendimento para $r = 10$.

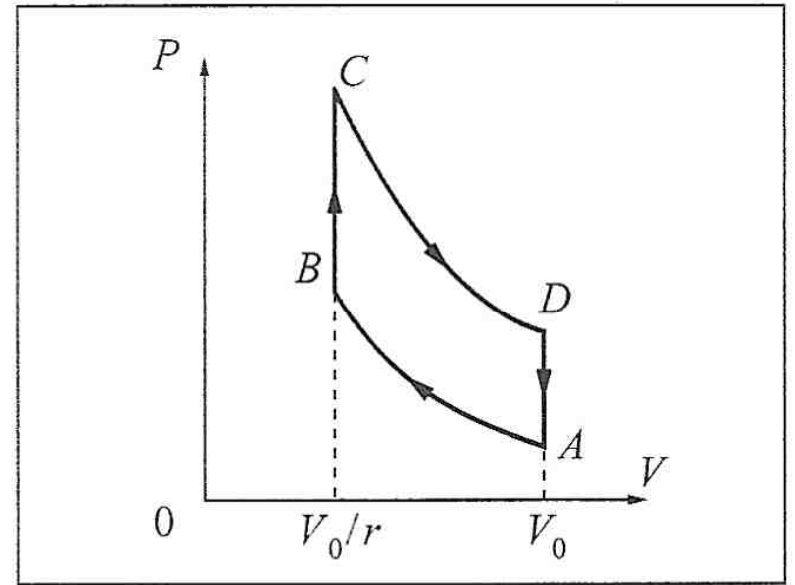


Figura P.4

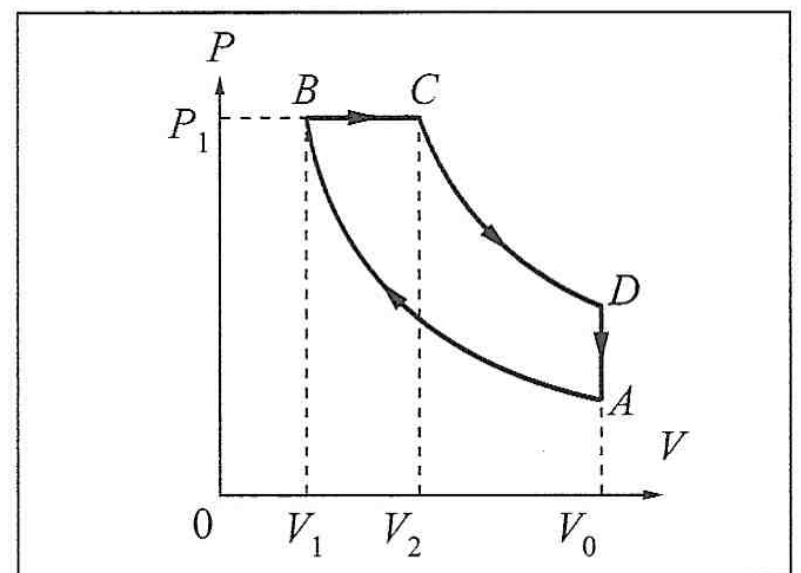


Figura P.5

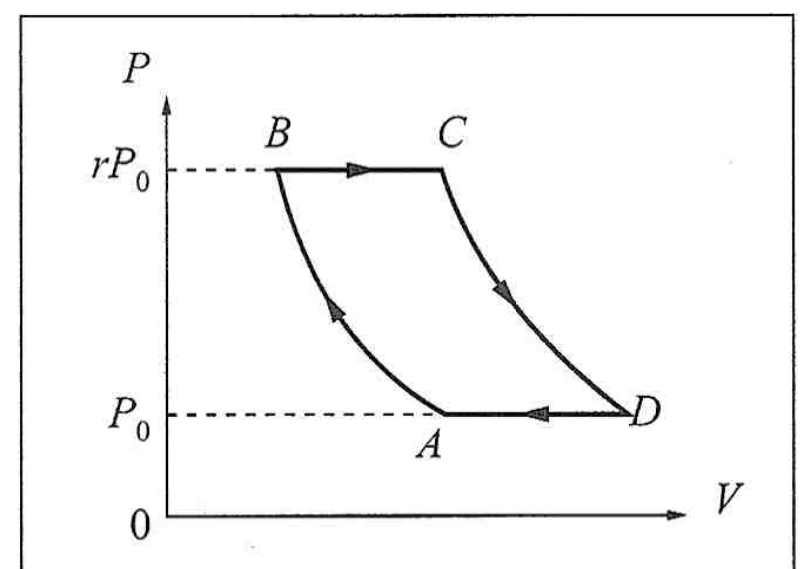


Figura P.6

11. O ciclo da Fig. P.7 é formado por isotermas de temperaturas T_1 (BC), T_3 (DE) e T_2 (FA), e pelas adiabáticas AB, CD e EF. As taxas de expansão isotérmicas V_C/V_B e V_E/V_D , são ambas iguais a r . Calcule o rendimento do ciclo e mostre que é menor do que o rendimento de um ciclo de Carnot entre as mesmas temperaturas extremas.

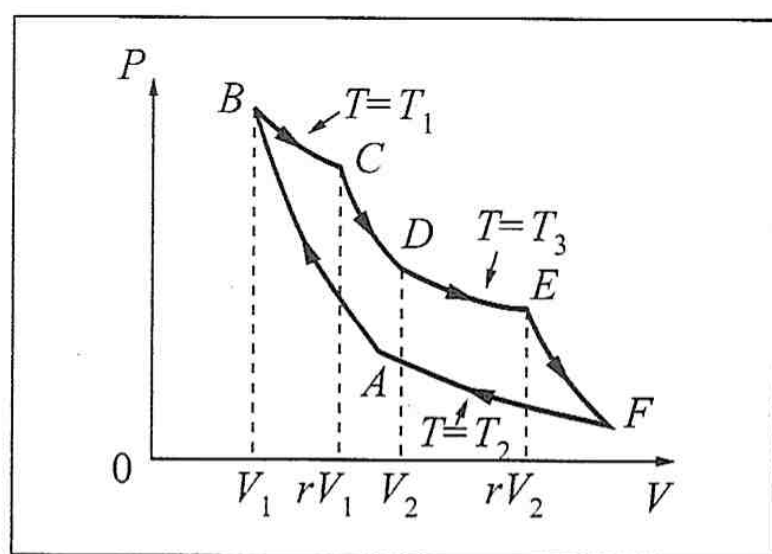


Figura P.7

12. A partir dos dados fornecidos no Problema 2 do Cap. 8, calcule a entropia molar s do NaCl a baixas temperaturas, $T \ll T_D$, onde T_D é a temperatura de Debye (para um sólido a baixas temperaturas, $C_V \approx C_P$). Tome $s = 0$ para $T = 0$.
13. Um fluido é submetido a um ciclo reversível. Se o ciclo é representado por um diagrama no plano (T, S) , onde S é a entropia do fluido, (a) Mostre que o trabalho associado ao ciclo é dado por $W = \oint TdS$, a área orientada por ele compreendida. (b) Represente um ciclo de Carnot para um gás ideal no plano (T, S) . Verifique o resultado da parte (a) neste caso. (c) Calcule o rendimento η do ciclo de Carnot da parte (b) diretamente a partir do diagrama (T, S) .
14. Um quilograma de gelo é removido de um congelador a -15°C e aquecido, até converter-se totalmente em vapor, a 100°C . Qual é a variação de entropia deste sistema? O calor específico do gelo é de $0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$; o calor latente de fusão do gelo é de $79,6 \text{ cal/g}$, e o calor latente de vaporização da água é de $539,6 \text{ cal/g}$.
15. Dois litros de ar ($\gamma = 1,4$), nas condições normais de temperatura e pressão, sofrem uma expansão isobárica até um volume 50% maior, seguida de um resfriamento a volume constante até baixar a pressão a $0,75 \text{ atm}$. De quanto varia a entropia deste sistema?
16. Um recipiente de paredes adiabáticas contém 2 l de água a 30°C . Coloca-se nele um bloco de 500 g de gelo. (a) Calcule a temperatura final do sistema. Tome 80 cal/g para o calor latente de fusão do gelo. (b) Calcule a variação de entropia do sistema.
17. Um litro de água, inicialmente a 100°C , é totalmente vaporizado: (a) em contato com um reservatório térmico a 100°C ; (b) em contato com um reservatório térmico a 200°C . O calor latente de vaporização da água é de $539,6 \text{ cal/g}$. Calcule a variação total de entropia do universo devida exclusivamente ao processo de vaporização, nos casos (a) e (b), e relacione os resultados com a reversibilidade ou não do processo.
18. Um cilindro contendo 1 kg de He a 150 atm , em equilíbrio térmico com o ambiente a 17°C , tem um pequeno vazamento através do qual o gás escapa para a atmosfera, até que o tanque se esvazia por completo do hélio. Qual é a variação de entropia do gás hélio? Que quantidade de trabalho é desperdiçada por este processo?
19. Uma chaleira contém 1 l de água em ebulição. Despeja-se toda a água numa piscina, que está à temperatura ambiente de 20°C . (a) De quanto variou a entropia da água da chaleira? (b) De quanto variou a entropia do universo?

20. Chama-se energia livre (de Helmholtz) de um sistema a função de estado $F = U - TS$, onde U é a energia interna e S a entropia do sistema. Esta função desempenha um papel importante nas transformações *isotérmicas*, tais como as que se produzem à temperatura ambiente. Mostre que, numa transformação isotérmica, (a) Se a transformação é *reversível*, o trabalho W realizado pelo sistema é igual ao decréscimo de F ; (b) No caso *irreversível*, W é *menor* que este decréscimo, de modo que o decréscimo de F dá a *energia máxima disponível* para realizar trabalho. (c) Mostre que, numa expansão livre, o decréscimo de F dá o trabalho desperdiçado.

covolume b é $\sim 0,15\%$ a $0,3\%$ do volume total, o que está de acordo com a estimativa anterior (pág. 242) de que o volume ocupado pelas moléculas num gás, nessas condições, é $\lesssim 10^{-3}$ do volume total. A partir do valor experimental de b , pode-se obter o diâmetro efetivo $d = 2r_0$ das moléculas do gás, com o auxílio da (11.7.4).

A magnitude a/v^2 da compressão (11.7.6), que mede o efeito das forças atrativas de coesão, é também da ordem de $0,3\%$ da pressão total para o ar nas condições NTP. Como ela é proporcional a v^{-2} ou seja, a P^2 (para T constante), é fácil ver que ela se torna uma fração considerável da pressão total para $P \sim 10^2$ atm; os desvios da lei dos gases perfeitos tornam-se grandes nestas condições.

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 11

- Um feixe molecular de oxigênio, contendo 10^{10} moléculas/cm³ de velocidade média 500m/s, incide sobre uma placa segundo um ângulo de 30° com a normal à placa. Calcule a pressão exercida pelo feixe sobre a placa, supondo as colisões perfeitamente elásticas.
- Um dos vácuos mais elevados que podem ser produzidos corresponde a uma pressão de 10^{-12} mm/Hg. Nesta pressão, a 27°C , quantas moléculas de ar por cm³ ainda permanecem?
- Um gás é submetido a uma expansão isotérmica reversível num recipiente cilíndrico munido de um pistão de área A e massa M . O pistão desloca-se na direção x com velocidade constante u . Tem-se $u \ll v_{\text{qm}}$ e $M \gg m$, onde v_{qm} é a velocidade quadrática média das moléculas, cuja massa é m . Suponha as colisões das moléculas com o pistão perfeitamente elásticas num referencial que se move com o pistão. (a) Mostre que, no referencial do laboratório (onde o cilindro está em repouso), as colisões com o pistão não são perfeitamente elásticas, calculando a perda de energia cinética de uma molécula que colide com o pistão com componente x da velocidade $v_x > 0$ (no resultado, despreze u em confronto com v_x). (b) Some sobre todas as moléculas e mostre que a perda total de energia cinética é igual ao trabalho realizado na expansão do gás.
- Calcule o número médio de moléculas por cm³ e o espaçamento médio entre as moléculas: (a) em água líquida, (b) em vapor de água a 1 atm e 100°C (tratado como gás ideal). (c) No caso (b), calcule a velocidade média quadrática das moléculas.
- Um kg de ar é composto de 232 g de oxigênio, 755 g de nitrogênio e 13 g de outros gases. Para ar nas condições normais de temperatura e pressão, calcule as pressões parciais exercidas pelo oxigênio e pelo nitrogênio.
- Um recipiente de 10 l contém 7 g de nitrogênio gasoso, à pressão de 4,8 atm e à temperatura de 1.800 K. A essa temperatura, uma porcentagem x das moléculas de nitrogênio encontram-se dissociadas em átomos. Calcule x .
- A temperatura na superfície da Lua chega a atingir 127°C . Calcule a velocidade quadrática média do hidrogênio molecular a essa temperatura e compare-a com a velocidade de escape da superfície da Lua. Que conclusão pode ser tirada dessa comparação?
- A velocidade do som num gás (que pode ser tratado como ideal) é 0,683 vezes a velocidade quadrática média das moléculas do gás nas mesmas condições de temperatura e pressão. Qual é o número de átomos por molécula do gás?

9. Considere uma partícula esférica de $0,5 \mu\text{m}$ de raio e densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$, como as que foram utilizadas por Jean Perrin em experiências para determinação do número de Avogadro. Uma tal partícula, em suspensão num líquido, adquire um movimento de agitação térmica que satisfaz à lei de equipartição da energia. De acordo com esta lei, qual seria a velocidade quadrática média da partícula em suspensão à temperatura de 27°C ?
10. (a) Calcule o expoente adiabático $\gamma = C_p/C_v$ para um gás diatômico a uma temperatura elevada, tal que uma fração x das moléculas se encontram dissociadas em átomos. Verifique que o resultado se reduz aos casos limites esperados quando não há dissociação ou quando ela é total. (b) Se o valor observado é $\gamma = 1,5$, qual é a porcentagem de dissociação x ?
11. Coloca-se 1 g de hidrogênio e 1 g de hélio num recipiente de 10 l, a uma temperatura de 27°C . (a) Qual é a pressão? (b) Calcule os calores específicos molares C_v e C_p , bem como $\gamma = C_p/C_v$, para a mistura gasosa.
12. Um gás é formado de moléculas diatômicas de momento de inércia $I = 6 \times 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$. Calcule a velocidade angular de rotação quadrática média de uma molécula do gás em torno de um eixo perpendicular à linha que une os centros dos dois átomos, nas condições normais de temperatura e pressão.
13. O livre percurso médio em hélio gasoso a 1 atm e 15°C é de $1,862 \times 10^{-5} \text{ cm}$. (a) Calcule o diâmetro efetivo de um átomo de hélio. (b) Estime o número médio de colisões por segundo que um átomo de hélio sofre nestas condições.
14. O diâmetro efetivo da molécula de CO_2 é $\approx 4,59 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Qual é o livre percurso médio de uma molécula de CO_2 para uma densidade de $4,91 \text{ kg/m}^3$?
15. Sejam P_C , v_C e T_C as constantes críticas de um gás de Van der Waals (pág. 263). Mostre que, se exprimirmos a equação de Van der Waals em termos das *variáveis reduzidas* $\pi = P/P_C$, $\omega = v/v_C$ e $\tau = T/T_C$, ela assume uma forma *universal*, ou seja, a mesma para todas as substâncias.
16. Calcule o trabalho realizado por um gás de Van der Waals numa expansão isotérmica à temperatura T , passando do volume molar v_i para v_f .
17. A partir da tabela da pág. 265, tratando o hélio gasoso como um gás de Van der Waals, calcule o diâmetro efetivo de um átomo de hélio. Compare o resultado com aquele obtido no Problema 13. Discuta a razão da concordância ou discrepância.
18. A pressão crítica e a temperatura crítica observadas para o CO_2 são, respectivamente, $P_C = 73,0 \text{ atm}$ e $T_C = 304,1 \text{ K}$. (a) Calcule as constantes de Van der Waals a e b para o CO_2 . (b) Calcule a densidade crítica ρ_C para o CO_2 pela equação de Van der Waals e compare-a com o valor observado de $0,46 \text{ g/cm}^3$. (c) Se o CO_2 fosse um gás ideal, a que pressão seria preciso submeter 1 mol de CO_2 para que ocupasse o volume de 0,5 l à temperatura de 0°C ? (d) Qual seria a pressão necessária na situação (c) considerando o CO_2 como um gás de Van der Waals? (e) Em (d), que fração da pressão total é devida à interação entre as moléculas do gás?

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 12

1. Ao nível do mar, a composição volumétrica da atmosfera é: 12% de oxigênio e 78% de nitrogênio (há 1% de outros gases, principalmente argônio). Suponha (embora não seja uma boa aproximação!) que a temperatura do ar não variasse com a altitude, e que seu valor fosse de 10°C . Neste caso, qual seria a composição volumétrica da atmosfera a 10km de altitude? (Tome 1 unidade de massa atômica = $1,66 \times 10^{-27}$ kg).
2. Considere um gás hipotético para o qual a função $F(v)$ de distribuição de velocidades [definida na Seção 12.2(d)] tivesse a forma indicada na Fig. P.1. Calcule em função de v_0 : (a) A constante de normalização A (fig.). (b) Os valores de $\langle v \rangle$, v_p e v_{qm} para esta distribuição.

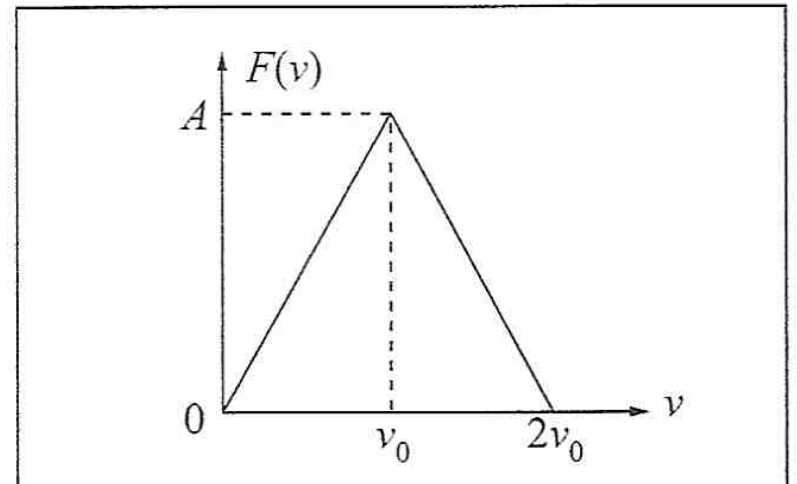


Figura P.1

3. Para um gás ideal em equilíbrio térmico, qual é a fração das moléculas cujas velocidades diferem em menos de 1% da velocidade mais provável v_p ? Note que (Fig. 12.7) podemos tomar $\Delta v \approx dv$ neste caso.
4. Para um gás ideal em equilíbrio térmico, calcule o valor médio da magnitude de um componente da velocidade de uma molécula (numa direção qualquer). Compare-o com $\langle v \rangle$.
5. Calcule a razão R entre $\langle \frac{1}{v} \rangle$ e $\frac{1}{\langle v \rangle}$ para um gás ideal em equilíbrio térmico.
6. Ache: (a) a função de distribuição em energia $F(E)$, tal que $F(E) dE$ é a fração das moléculas com energia entre E e $E + dE$, para um gás ideal em equilíbrio térmico à temperatura T . A partir dela, calcule: (b) A energia média $\langle E \rangle$, comparando o resultado com $\frac{1}{2} m v_{qm}^2$; (c) a energia mais provável E_p , comparando o resultado com $\frac{1}{2} m v_p^2$.
7. Num feixe molecular, a densidade de corrente (número médio de moléculas por unidade de área e tempo), para moléculas com velocidades entre v e $v + dv$, é dada pela (12.3.3). Calcule v_p e E_p para as moléculas do feixe, comparando os resultados com os valores correspondentes v'_p e E'_p dentro do forno do qual o feixe é extraído.
8. Um gás ideal, cujas moléculas têm massa m , está em equilíbrio térmico à temperatura T dentro de uma ultracentrífuga de raio R que gira com velocidade angular ω . (a) Ache a razão $\rho(R)/\rho(0)$ da densidade do gás junto às paredes à densidade no eixo da ultracentrífuga (Sugestão: use o conceito de "potencial centrífugo" discutido na Seção 1.4). (b) Calcule o valor numérico dessa razão se o gás é oxigênio, $T = 300$ K, $R = 10$ cm e a frequência de rotação é 10^3 rps.
9. Considere um gás ideal de N moléculas, em equilíbrio num recipiente de volume V . Calcule: (a) a probabilidade p_1 de encontrar todas as moléculas concentradas num volume $V/3$ (macroestado 1); (b) a probabilidade p_2 de encontrá-las todas num volume $2V/3$ (macroestado 2); (c) A probabilidade p de encontrar $N/3$ moléculas em $V/3$ e as demais no volume restante; (d) a diferença de entropia $\Delta S = S_2 - S_1$ entre os estados 1 e 2; (e) os valores numéricos de p_1 , p_2 e p para $N = 9$.