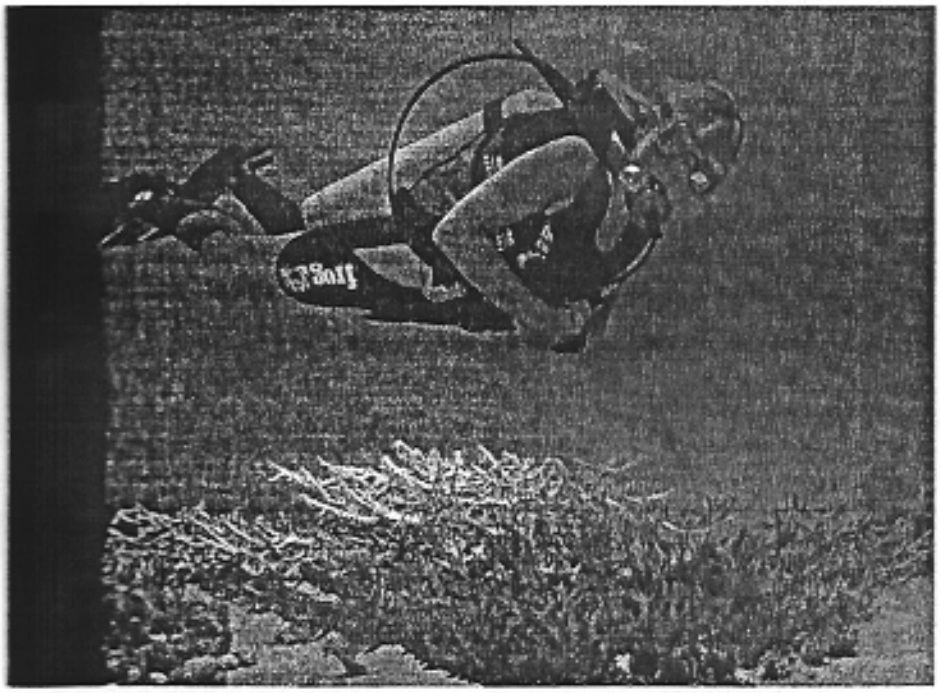


CAPÍTULO 19

MERGULHADORES CARREGAM TANQUES DE AR QUE OS PERMITEM PERMANECER EMBAIXO D'ÁGUA DURANTE LONGOS PERÍODOS DE TEMPO. *(Paul Springett/ Alamy.)*

A Segunda Lei da Termodinâmica

19-1 Máquinas Térmicas e a Segunda Lei da Termodinâmica

19-2 Refrigeradores e a Segunda Lei da Termodinâmica

19-3 A Máquina de Carnot

•19-4 Bombas Térmicas

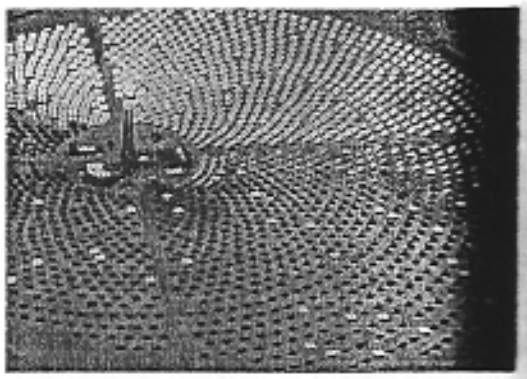
19-5 Irreversibilidade, Desordem e Entropia

19-6 Entropia e a Disponibilidade de Energia

19-7 Entropia e Probabilidade

? A probabilidade que, em dado instante, as moléculas do ar em um dos tanques estejam todas na metade do tanque mais afastada da conexão com a mangueira é muitíssimo pequena. Quão pequena ela é? (Veja o Exemplo 19-13.)

Freqüentemente somos solicitados a conservar energia. Mas, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, a energia é sempre conservada. O que, então, significa conservar energia se a quantidade total de energia no universo não varia, independentemente do que fizermos? A primeira lei da termodinâmica não conta toda a história. A energia é sempre conservada, mas algumas formas de energia são mais úteis do que outras. A possibilidade ou a impossibilidade de se colocar a energia *em uso* é o tópico da segunda lei da termodinâmica. Cientistas e engenheiros estão constantemente tentando melhorar a eficiência de máquinas térmicas (dispositivos que transformam calor em trabalho). Na indústria da geração de energia os engenheiros se esforçam para atingir maior eficiência, na transformação, em trabalho aproveitável, da energia térmica liberada pela queima de combustíveis fósseis e através da fissão de urânio ou plutônio.



Energia solar é direcionada para o forno solar, localizado no centro, através deste arranjo circular de refletores em Barstow, na Califórnia (EUA). *(Sandia National Laboratory.)*

Neste capítulo examinamos como a segunda lei da termodinâmica se relaciona diretamente com máquinas térmicas e refrigeradores. Também discutimos uma máquina térmica ideal — a máquina de Carnot. Irreversibilidade e entropia também são analisadas no que se refere à disponibilidade de energia, desordem e probabilidade.

19-1 MÁQUINAS TÉRMICAS E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

> Nenhum sistema pode absorver calor de um único reservatório e convertê-lo inteiramente em trabalho sem que resultem outras variações no sistema e no ambiente que o cerca.
>
> SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ENUNCIADO DE KELVIN

Um exemplo comum de conversão de trabalho em calor é o movimento com atrito. Por exemplo, imagine que você passe dois minutos empurrando um bloco em cima de uma mesa ao longo de uma trajetória fechada, largando o bloco na sua posição inicial. Além disso, suponha que o sistema bloco–mesa esteja inicialmente em equilíbrio térmico com o ambiente. O trabalho que você realiza sobre o sistema é convertido em energia térmica do sistema e, como resultado, o sistema bloco–mesa se aquece. Conseqüentemente, o sistema não está mais em equilíbrio térmico com o ambiente. O sistema transferirá energia na forma de calor para o ambiente, até retornar ao equilíbrio térmico. Como os estados final e inicial do sistema são o mesmo, a primeira lei da termodinâmica diz que a transferência de energia para o ambiente na forma de calor é igual ao trabalho realizado por você sobre o sistema. O processo inverso nunca ocorre – um bloco e uma mesa que estão aquecidos nunca esfriarão espontaneamente, convertendo sua energia interna em trabalho capaz de fazer com que o bloco puxe sua mão em um circuito sobre a mesa! Contudo, esta ocorrência surpreendente não violaria a primeira lei da termodinâmica ou nenhuma outra das leis da física que já encontramos até agora. Ela viola, entretanto, a segunda lei da termodinâmica. Assim, há uma falta de simetria nos papéis desempenhados pelo calor e pelo trabalho que não é evidenciada na primeira lei. Esta falta de simetria está relacionada ao fato de que alguns processos são *irreversíveis*.

Existem muitos outros processos irreversíveis, aparentemente muito diferentes entre si, mas que estão todos relacionados à segunda lei. Por exemplo, a transferência de calor é um processo irreversível. Se colocarmos um corpo aquecido em contato com um corpo frio, o calor será transferido do corpo quente para o corpo frio até que eles atinjam a mesma temperatura. Entretanto, o inverso nunca ocorre. Dois corpos em contato, a uma mesma temperatura, permanecem na mesma temperatura; calor não é transferido de um para o outro deixando um deles mais frio e o outro mais quente. Este fato experimental nos fornece uma definição equivalente da segunda lei da termodinâmica.

> Um processo cujo único resultado efetivo seja o de retirar calor de um reservatório frio e liberar a mesma quantidade de calor para um reservatório quente é impossível.
>
> SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ENUNCIADO DE CLAUSIUS

Mostraremos, neste capítulo, que os enunciados de Kelvin e de Clausius para a segunda lei são equivalentes.

O estudo da eficiência das máquinas térmicas deu origem aos primeiros enunciados claros a respeito da segunda lei. Uma **máquina térmica** é um dispositivo cíclico cujo objetivo é converter a maior quantidade possível de calor em trabalho. Máquinas térmicas contêm uma **substância de trabalho** (água, em uma máquina a vapor) que absorve uma quantidade de calor Q_q de um reservatório de alta temperatura, realiza trabalho W sobre o ambiente e libera calor Q_f enquanto retorna para seu estado inicial, onde Q_q, W e Q_f representam magnitudes e nunca são negativos.

! Q_q, W e Q_f representam magnitudes e nunca são negativos.

As primeiras máquinas térmicas eram máquinas a vapor, inventadas no século XVIII para bombeamento de água em minas de carvão. Hoje em dia, máquinas térmicas são usadas para gerar eletricidade. Em uma máquina térmica típica, água líquida sob pressão de várias atmosferas absorve calor de um reservatório de alta temperatura até se vaporizar a aproximadamente 500°C (Figura 19-1). Este vapor se expande contra um pistão (ou contra as pás de uma turbina) realizando trabalho, e sai com uma temperatura muito menor. O vapor é resfriado mais ainda no condensador, onde se condensa e libera calor para um reservatório de baixa temperatura. A água é, então, bombeada de volta para o aquecedor e aquecida novamente.

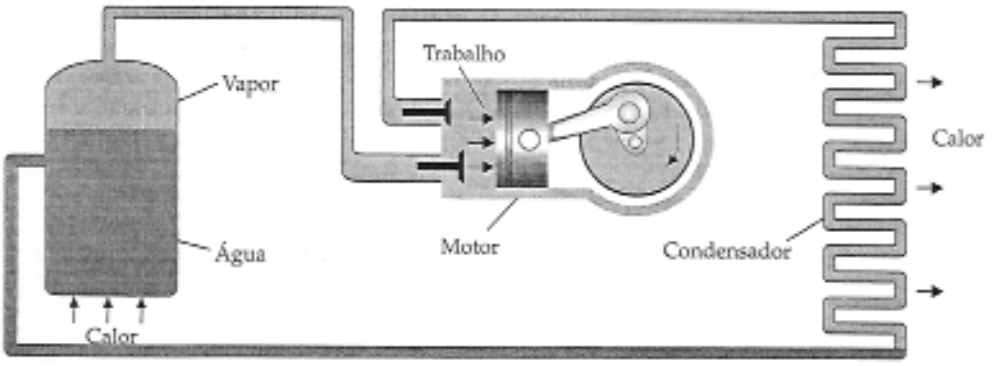


FIGURA 19-1 Desenho esquemático de uma máquina a vapor. Vapor sob alta pressão realiza trabalho sobre o pistão.

A Figura 19-2 é um diagrama esquemático da máquina térmica usada em muitos automóveis — o motor de combustão interna. Com a válvula de exaustão fechada,

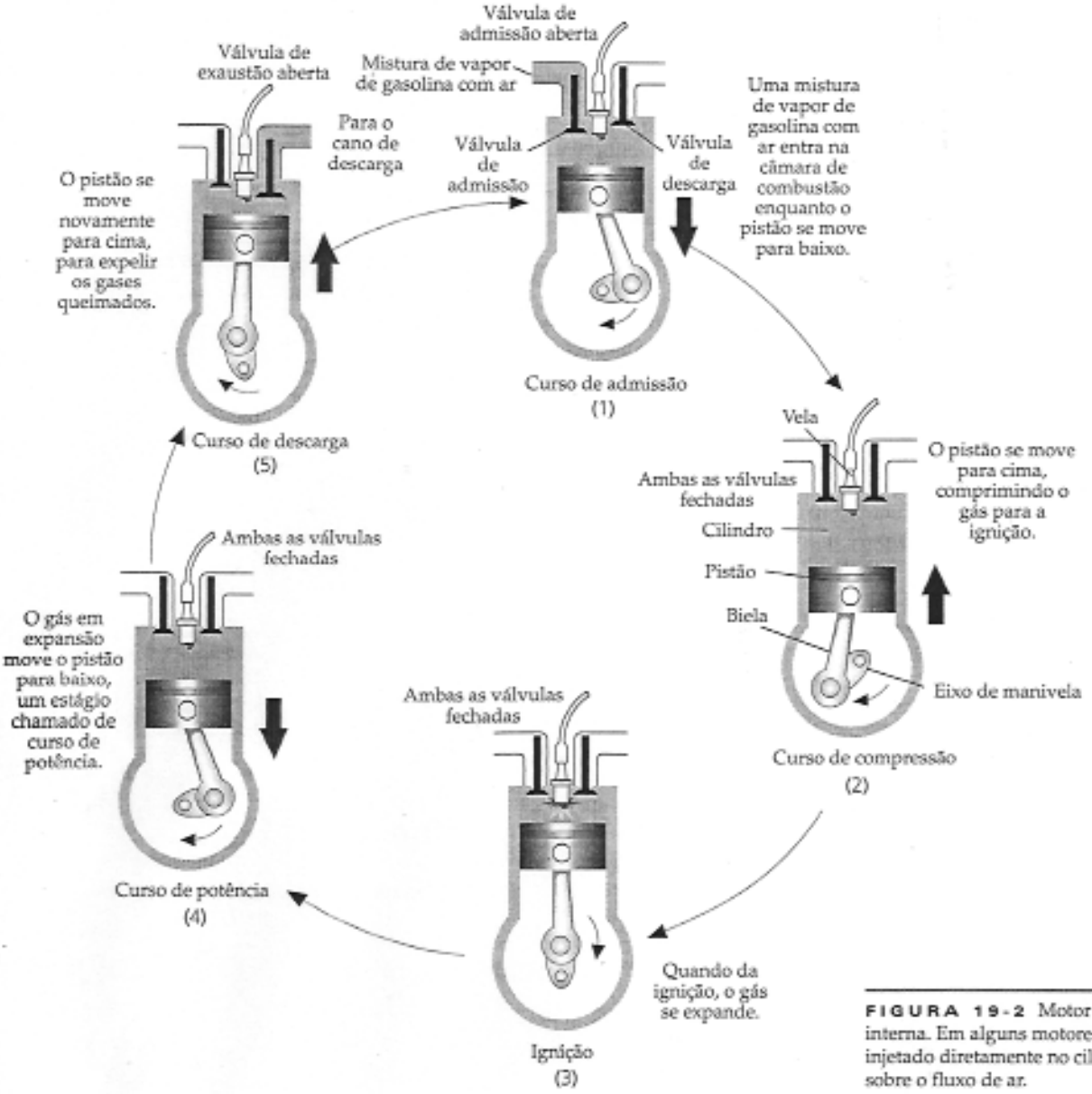


FIGURA 19-2 Motor de combustão interna. Em alguns motores, o fluido é injetado diretamente no cilindro, e não sobre o fluxo de ar.

uma mistura de vapor de gasolina e ar entra na câmara de combustão, enquanto o pistão se move para baixo durante o curso de admissão. A mistura é, então, comprimida e, depois, ocorre a ignição por uma faísca da vela de ignição. Os gases aquecidos se expandem, conduzindo o pistão para baixo e realizando trabalho sobre ele durante o *curso de potência*. Na seqüência, os gases são expelidos através da válvula de exaustão e o ciclo se repete.

Um modelo idealizado dos processos no motor de combustão interna é o chamado **ciclo Otto**, mostrado na Figura 19-3.

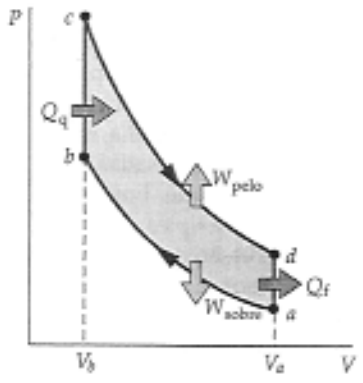


FIGURA 19-3 Ciclo Otto, representando o motor de combustão interna. A mistura ar-combustível é comprimida adiabaticamente de *a* até *b*. Ela é, então, aquecida (por combustão) a volume constante até *c*. O curso de potência é representado pela expansão adiabática de *c* até *d*. O resfriamento a volume constante de *d* até *a* representa a liberação de calor. Os produtos da combustão são trocados por uma nova mistura ar-combustível à pressão constante na etapa *a* (não mostrado). Trabalho é realizado sobre o sistema durante a compressão adiabática e trabalho é realizado pelo sistema durante a expansão adiabática.

A Figura 19-4 mostra uma representação esquemática de uma máquina térmica básica. O calor absorvido é retirado de um **reservatório térmico** quente à temperatura T_q, e o calor liberado é transferido para um reservatório térmico frio a uma temperatura menor T_f. Um reservatório térmico, quente ou frio, é um corpo ou um sistema idealizado com uma capacidade térmica muito grande e, portanto, pode absorver ou liberar calor sem variação apreciável de sua temperatura. Na prática, a queima de um combustível fóssil muitas vezes se comporta como um reservatório de alta temperatura e a atmosfera ambiente ou um lago geralmente se comportam como um reservatório de baixa temperatura. A aplicação da primeira lei da termodinâmica ($\Delta E_{int} = Q_{para} + W_{sobre}$) para a máquina térmica leva a

$$W = Q_q - Q_f \qquad 19\text{-}1$$

onde W é o trabalho realizado *pela* máquina durante um ciclo completo, $Q_q - Q_f$ é o calor total transferido para a máquina durante um ciclo e ΔE_{int} é a variação da energia interna da máquina (incluindo a substância de trabalho) durante um ciclo. Como os estados inicial e final da máquina para um ciclo completo são iguais, as energias internas inicial e final da máquina são iguais. Portanto, $\Delta E_{int} = 0$.

O rendimento ε de uma máquina térmica é definido como a razão entre o trabalho realizado pela máquina e o calor retirado do reservatório de alta temperatura:

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_q} = \frac{Q_q - Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} \qquad 19\text{-}2$$

DEFINIÇÃO: RENDIMENTO DE UMA MÁQUINA TÉRMICA

O calor Q_q geralmente é produzido pela queima de algum combustível que precisa ser pago, como carvão ou óleo e, portanto, é desejável que se tenha o máximo possível de rendimento. As melhores máquinas a vapor operam com aproximadamente 40 por cento de rendimento; os melhores motores de combustão interna operam com aproximadamente 50 por cento de rendimento. Com 100 por cento de rendimento ($\varepsilon = 1$), todo o calor retirado do reservatório quente seria convertido em trabalho e nenhum calor seria liberado para o reservatório frio. Entretanto, *é impossível construir uma máquina térmica com 100 por cento de rendimento*. Esta afirmativa é o **enunciado da segunda lei da termodinâmica para máquinas térmicas**. É outra maneira de expressar o enunciado de Kelvin apresentado anteriormente:

> É impossível para uma máquina térmica, operando em um ciclo, produzir como *único efeito* o de retirar calor de um único reservatório e realizar uma quantidade equivalente de trabalho.
>
> SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ENUNCIADO PARA MÁQUINAS TÉRMICAS

Um gás ideal sofrendo uma expansão isotérmica faz exatamente isso. Mas, depois da expansão, o gás não está no seu estado original. Para trazê-lo de volta ao seu estado original, trabalho deve ser realizado sobre o gás e algum calor será liberado.

A segunda lei nos diz que, para realizar trabalho com retirada de energia de um reservatório térmico, devemos ter um reservatório mais frio disponível para receber a energia que não é usada pela máquina ao realizar trabalho. Se isto não fosse verdadeiro, poderíamos projetar um navio que tivesse uma máquina térmica alimentada simplesmente pela extração de calor do oceano. Infelizmente, a falta de um reservatório mais frio, para receber calor da máquina, torna este enorme reservatório de energia indisponível para esse fim. (Teoricamente, é possível fazer funcionar uma máquina térmica entre a superfície mais aquecida da água do oceano e a água mais

! A palavra *ciclo* neste enunciado é importante porque *é* possível converter calor completamente em trabalho em um processo não-cíclico.

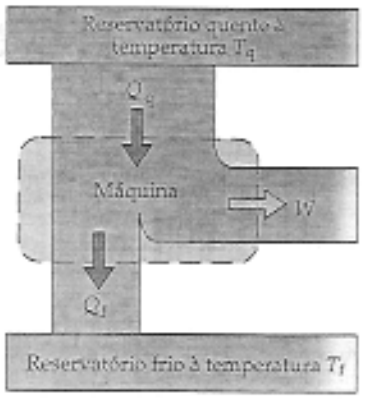


FIGURA 19-4 Representação esquemática de uma máquina térmica. A máquina absorve calor Q_q de um reservatório quente, a uma temperatura T_q, realiza trabalho W e libera calor Q_f para um reservatório frio a uma temperatura T_f.

fria em maiores profundidades, mas nenhum esquema prático para uso desta diferença de temperatura ainda foi projetado.) Para converter calor, a uma dada temperatura, em energia que realiza trabalho (sem nenhuma outra alteração da fonte ou da substância), um reservatório frio, em separado, deve ser usado.

ESTRATÉGIA PARA SOLUÇÃO DE PROBLEMAS

Calculando o Trabalho Realizado por uma Máquina Térmica Operando em um Ciclo

SITUAÇÃO Uma máquina térmica absorve calor de um reservatório térmico de alta temperatura, realiza trabalho e libera calor para um reservatório térmico de baixa temperatura. A conservação da energia nos informa que o calor absorvido pela máquina, por ciclo, é igual ao calor liberado pela máquina, por ciclo, mais o trabalho realizado pela máquina em cada ciclo. O rendimento de uma máquina térmica é definido como a razão entre o trabalho realizado pela máquina, a cada ciclo, e o calor absorvido pela máquina em cada ciclo. A substância de trabalho da máquina é um gás ideal para virtualmente todos os cálculos deste texto.

SOLUÇÃO

1. Para um número inteiro de ciclos, a variação da energia interna vale $\Delta E_{int} = 0$, de forma que $Q_q = W + Q_f$.
2. O rendimento é dado por $\varepsilon = W/Q_q$.
3. O trabalho realizado em uma etapa de um ciclo é dado por $W_{etapa} \int_{V_i}^{V_f} P\,dV$, onde $P = nRT/V$.
4. O calor absorvido pelo gás durante uma etapa é dado por $C\,\Delta T$, onde C é a capacidade térmica.

CHECAGEM O trabalho realizado, W, deve ser igual a $Q_q - Q_f$ se a máquina completa um número inteiro de ciclos.

Exemplo 19-1 Rendimento de uma Máquina Térmica

Durante cada ciclo, uma máquina térmica absorve 200 J de calor de um reservatório quente, realiza trabalho e libera 160 J para um reservatório frio. Qual é o rendimento da máquina?

SITUAÇÃO Usamos a definição de rendimento de uma máquina térmica $\varepsilon = W/Q_q$ (Equação 19-2).

SOLUÇÃO

1. O rendimento é o trabalho realizado dividido pelo calor absorvido: $\varepsilon = \dfrac{W}{Q_q}$
2. O calor absorvido e o calor liberado são dados: $Q_q = 200\,\text{J}$ e $Q_f = 160\,\text{J}$
3. O trabalho é determinado a partir da primeira lei: $W = Q_q - Q_f = 200\,\text{J} - 160\,\text{J} = 40\,\text{J}$
4. Substitua os valores de Q_q e W para calcular o rendimento: $\varepsilon = \dfrac{W}{Q_q} = \dfrac{40\,\text{J}}{200\,\text{J}} = 0{,}20 = \boxed{20\%}$

CHECAGEM O rendimento é adimensional. Neste exemplo, tanto W quanto Q_q são expressos em joules, logo a razão é adimensional, como esperado.

PROBLEMA PRÁTICO 19-1 Uma máquina térmica tem um rendimento de 35 por cento. (*a*) Quanto trabalho ela realiza em um ciclo, se absorve 150 J de calor do reservatório de alta temperatura a cada ciclo? (*b*) Quanto calor é transferido para o reservatório de baixa temperatura a cada ciclo?

Exemplo 19-2 O Ciclo Otto

Tente Você Mesmo

(*a*) Determine o rendimento do ciclo Otto mostrado na Figura 19-3. (*b*) Expresse sua resposta em termos da razão entre os volumes $r = V_a/V_b$.

SITUAÇÃO (*a*) Para determinar ε você precisa determinar Q_q e Q_f. A transferência de calor ocorre apenas durante os dois processos a volume constante, de *b* para *c* e de *d* para *a*. Você pode, então, determinar Q_q e Q_f e, portanto, ε em termos das temperaturas T_a, T_b, T_c e T_d. (*b*) As temperaturas podem ser relacionadas aos volumes usando $TV^{\gamma-1}$ = constante para processos adiabáticos.

SOLUÇÃO

Cubra a coluna da direita e tente por si só antes de olhar as respostas.

Passos	Respostas
(*a*) 1. Escreva o rendimento em termos de Q_q e Q_f:	$\varepsilon = 1 - \dfrac{Q_{frio}}{Q_{quente}} = 1 - \dfrac{Q_f}{Q_q}$
2. A liberação de calor ocorre a volume constante de *d* para *a*. Escreva Q_f em termos de C_v e das temperaturas T_a e T_d:	$Q_f = \lvert Q_{d\to a}\rvert = C_v\lvert T_a - T_d\rvert = C_v(T_d - T_a)$
3. A absorção de calor ocorre a volume constante de *b* para *c*. Escreva Q_q em termos de C_v e das temperaturas T_c e T_b:	$Q_q = Q_{b\to c} = C_v(T_c - T_b)$
4. Substitua estas expressões de Q_f e Q_q para determinar o rendimento em termos das temperaturas T_a, T_b, T_c e T_d:	$\varepsilon = \boxed{1 - \dfrac{T_d - T_a}{T_c - T_b}}$
(*b*) 1. Relacione T_c com T_d usando $TV^{\gamma-1}$ = constante e $V_a/V_c = r$:	$T_cV_c^{\gamma-1} = T_dV_d^{\gamma-1}$ $T_c = T_d\dfrac{V_d^{\gamma-1}}{V_c^{\gamma-1}} = T_dr^{\gamma-1}$
2. Relacione T_b com T_a como no passo 1:	$T_b = T_ar^{\gamma-1}$
3. Use estas relações para eliminar T_c e T_b de ε na Parte (*a*) e expresse ε em termos de *r*:	$\varepsilon = 1 - \dfrac{T_d - T_a}{T_dr^{\gamma-1} - T_ar^{\gamma-1}} = \boxed{1 - \dfrac{1}{r^{\gamma-1}}}$

CHECAGEM O resultado da Parte (*a*) é um número adimensional, como esperado. Além disso, a expressão para ε varia entre 0 e 1 e se aproxima de 0 quando *r* se aproxima de 1, como esperado.

INDO ALÉM A razão *r* (volume antes da compressão/volume depois da compressão) é chamada de razão de compressão.

19-2 REFRIGERADORES E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Um **refrigerador** é, essencialmente, uma máquina térmica que funciona ao contrário (Figura 19-5*a*). Calor é retirado do interior do refrigerador (reservatório frio) e calor é liberado para o ambiente (reservatório quente) (Figura 19-5*b*). A experiência mostra que esta transferência requer, sempre, que trabalho seja realizado sobre o refrigerador — um resultado conhecido como o **enunciado da segunda lei da termodinâmica para refrigeradores**, que é outra maneira de expressar o enunciado de Clausius:

> É impossível para um refrigerador, operando em um ciclo, produzir como *único efeito* o de retirar calor de um corpo frio e liberar a mesma quantidade de calor para um corpo quente.
>
> SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: ENUNCIADO PARA REFRIGERADORES

Se a definição precedente não fosse verdadeira, poderíamos resfriar nossas casas no verão com refrigeradores que liberariam calor para o lado de fora sem usar eletricidade ou qualquer outro tipo de fonte de energia.

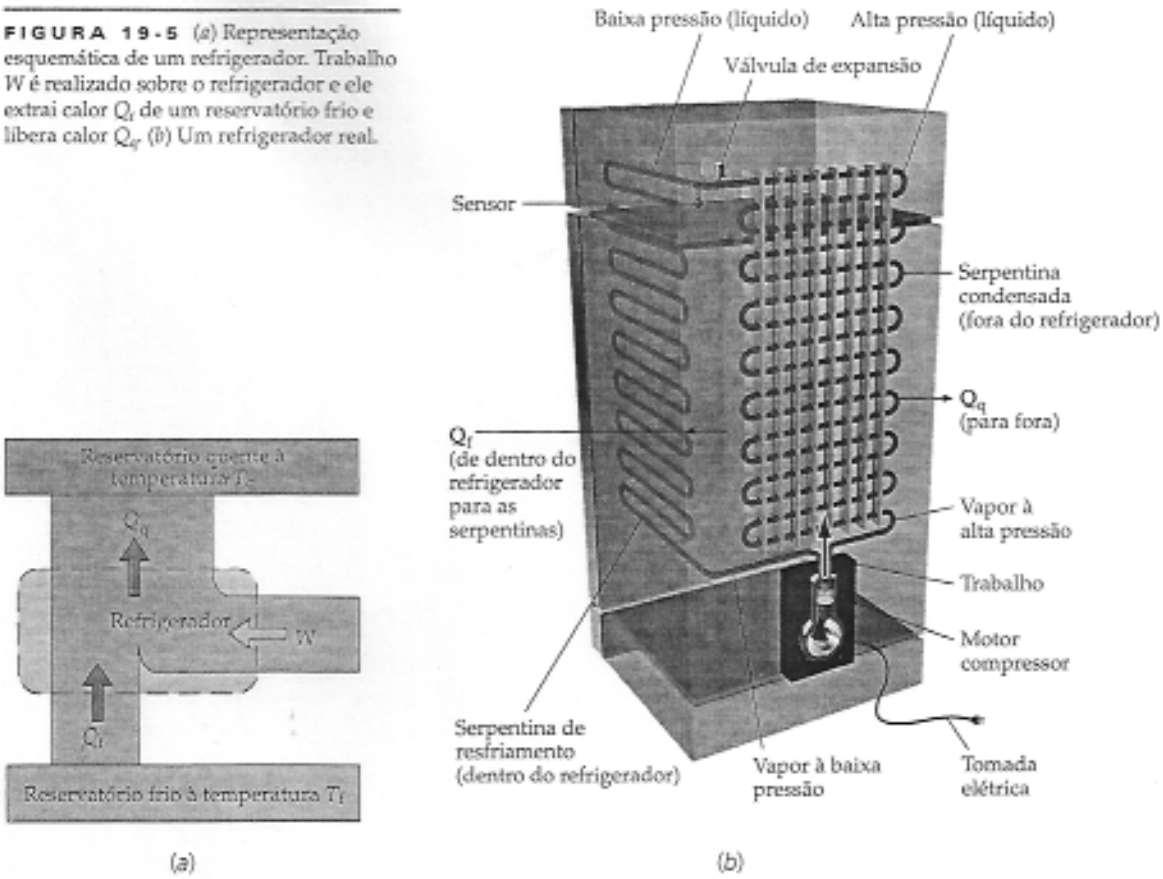


FIGURA 19-5 (*a*) Representação esquemática de um refrigerador. Trabalho W é realizado sobre o refrigerador e ele extrai calor Q_f de um reservatório frio e libera calor Q_q. (*b*) Um refrigerador real.

Uma medida do desempenho de um refrigerador é a razão Q_f/W entre o calor retirado do reservatório de baixa temperatura e o trabalho realizado sobre o refrigerador. (Este trabalho é igual à energia elétrica consumida.) A razão Q_f/W é chamada de **coeficiente de desempenho** (CD):

$$\text{CD} = \frac{Q_f}{W} \qquad 19\text{-}3$$

DEFINIÇÃO: COEFICIENTE DE DESEMPENHO (REFRIGERADOR)

Quanto maior o CD, melhor será o refrigerador. Refrigeradores típicos têm coeficientes de desempenho da ordem de 5 ou 6. Em termos desta razão, o enunciado da segunda lei para refrigeradores diz que o CD de um refrigerador não pode ser infinito.

Exemplo 19-3 Fazendo Cubos de Gelo

Rico em Contexto

Você tem meia hora antes de seus convidados chegarem e se dá conta, repentinamente, de que esqueceu de comprar gelo para as bebidas. Rapidamente, você despeja 1,00 L de água a 10,0°C nas bandejas de gelo e as coloca no congelador. Você terá gelo quando seus convidados chegarem? A etiqueta no seu refrigerador diz que o aparelho tem um coeficiente de desempenho de 5,5 e um consumo de energia de 550 W. Você estima que apenas 10 por cento da energia elétrica contribuem para o resfriamento e o congelamento da água.

SITUAÇÃO Trabalho é igual a potência vezes tempo. Temos a potência, logo precisamos determinar o trabalho para determinar o tempo. O trabalho W está relacionado a Q_f por $\text{CD} = W/Q_f$ (Equação 19-3). Para determinar Q_f, calculamos quanto calor deve ser liberado pela água.

SOLUÇÃO

1. O tempo necessário está relacionado à potência disponível e ao trabalho necessário: $P = W/\Delta t \Rightarrow \Delta t = W/P$
2. O trabalho está relacionado ao coeficiente de desempenho e ao calor absorvido: $\text{CD} = \dfrac{Q_f}{W}$

3. O calor Q_f retirado de dentro do refrigerador é igual ao calor Q_{resf} a ser extraído da água para resfriá-la mais o calor Q_{cong} a ser extraído da água para congelá-la: $Q_f = Q_{resf} + Q_{cong}$
4. A liberação de calor necessária para resfriar em 10°C a quantidade de 1,00 L de água (massa 1 kg) é: $Q_{resf} = mc\,\Delta T = (1{,}00\text{ kg})[4{,}18\text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}](10{,}0\text{ K}) = 41{,}8\text{ kJ}$
5. A liberação de calor necessária para congelar 1 L de água, formando os cubos de gelo, é: $Q_{cong} = mL_f = (1{,}00\text{ kg})(333{,}5\text{ kJ/kg}) = 333{,}5\text{ kJ}$
6. Some estes valores para obter Q_f: $Q_f = 41{,}8\text{ kJ} + 333{,}5\text{ kJ} = 375\text{ kJ}$
7. Substitua Q_f no passo 2 para determinar o trabalho W: $W = \dfrac{Q_f}{\text{CD}} = \dfrac{375\text{ kJ}}{5{,}5} = 68{,}2\text{ kJ}$
8. Use este valor de W e os 55 W de potência disponíveis para determinar o tempo t: $\Delta t = \dfrac{W}{P} = \dfrac{68{,}2\text{ kJ}}{55\text{ J/s}} = 1{,}24\text{ ks} \times \dfrac{1\text{ min}}{60\text{ s}} = 20{,}7\text{ min}$

Seus convidados terão gelo.

CHECAGEM Vinte minutos é um tempo curto, mas plausível, para congelar um litro de água.

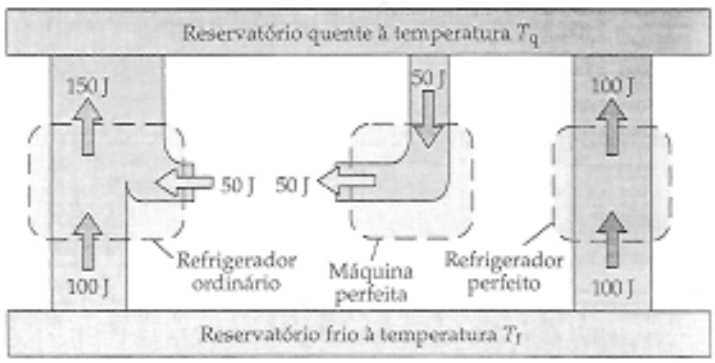
PROBLEMA PRÁTICO 19-2 Um refrigerador tem um coeficiente de desempenho de 4,0. Quanto calor, por ciclo, é absorvido pelo reservatório quente, se 200 kJ de calor são liberados pelo reservatório frio a cada ciclo?

EQUIVALÊNCIA ENTRE OS ENUNCIADOS PARA MÁQUINAS TÉRMICAS E PARA REFRIGERADORES

Os enunciados para máquinas térmicas e para refrigeradores (isto é, os enunciados de Kelvin e de Clausius, respectivamente) da segunda lei da termodinâmica parecem bem diferentes mas são, na verdade, equivalentes. O enunciado para máquinas térmicas é: "É impossível para uma máquina térmica, operando em um ciclo, produzir como *único efeito* o de retirar calor de um único reservatório e realizar uma quantidade equivalente de trabalho", enquanto o enunciado para refrigeradores é: "É impossível para um refrigerador, operando em um ciclo, produzir como *único efeito* o de retirar calor de um corpo frio e liberar a mesma quantidade de calor para um corpo quente". Podemos provar a equivalência destes enunciados mostrando que, se cada enunciado é considerado falso, então o outro também deverá ser falso. Usaremos um exemplo numérico para mostrar que, se o enunciado para máquinas térmicas é falso, então o enunciado para refrigeradores é falso.

A Figura 19-6*a* mostra um refrigerador comum que usa 50 J de trabalho para absorver 100 J de calor de um reservatório frio e liberar 150 J de calor para um reservatório quente. Suponha que o enunciado da segunda lei para máquinas térmicas não seja verdadeiro. Então, uma máquina térmica "perfeita" poderia absorver 50 J de calor do reservatório quente e realizar 50 J de trabalho, com 100 por cento de rendimento. Poderíamos usar esta máquina térmica perfeita para absorver 50 J de calor do reservatório quente e realizar 50 J de trabalho (Figura 19-6*b*) sobre um refrigerador ordinário. Então, a combinação da máquina térmica perfeita com o refrigerador ordinário seria um refrigerador perfeito, transferindo 100 J de calor do reservatório frio para o reservatório quente sem necessidade de qualquer trabalho, como ilustrado na Figura 19-6*c*. Isto viola o enunciado da segunda lei para refrigeradores. Portanto, se o enunciado para máquinas térmicas é falso, o enunciado para refrigeradores também é falso. De maneira similar, se existisse um refrigerador

FIGURA 19-6 Demonstração da equivalência entre os enunciados da segunda lei da termodinâmica para máquinas térmicas e para refrigeradores.



(*a*) Um refrigerador ordinário retira 100 J de um reservatório frio, recebendo 50 J de trabalho.

(*b*) Uma máquina térmica perfeita viola o enunciado da segunda lei da termodinâmica para máquinas térmicas, absorvendo 50 J do reservatório quente e convertendo-os inteiramente em trabalho.

(*c*) Colocando os dois juntos, temos um refrigerador perfeito que viola o enunciado da segunda lei da termodinâmica para os refrigeradores, retirando 100 J do reservatório frio e liberando a mesma quantidade de calor para o reservatório quente, sem nenhum outro efeito.

perfeito, ele poderia ser usado em conjunto com uma máquina térmica ordinária para construir uma máquina térmica perfeita. Portanto, se o enunciado para refrigeradores é falso, o enunciado para máquinas térmicas também é falso. Segue, então, que se um dos enunciados é verdadeiro, o outro também é verdadeiro. Assim, os enunciados para máquinas térmicas e para refrigeradores são equivalentes.

19-3 A MÁQUINA DE CARNOT

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, é impossível que uma máquina térmica, trabalhando entre dois reservatórios térmicos, seja 100 por cento eficiente. Qual é, então, o maior rendimento possível para esta máquina? Um jovem engenheiro francês, Sadi Carnot, respondeu a esta questão em 1824, antes que a primeira ou a segunda leis da termodinâmica tivessem sido estabelecidas. Carnot descobriu que uma *máquina reversível* é a máquina mais eficiente que pode operar entre quaisquer dois reservatórios. Este resultado é conhecido como o teorema de Carnot:

> Nenhuma máquina trabalhando entre dois dados reservatórios térmicos pode ser mais eficiente do que uma máquina reversível trabalhando entre os dois reservatórios.
>
> TEOREMA DE CARNOT

Uma máquina reversível operando em um ciclo entre dois reservatórios térmicos é chamada de **máquina de Carnot**, e seu ciclo é chamado de **ciclo de Carnot**. A Figura 19-7 ilustra o teorema de Carnot com um exemplo numérico desenvolvido na legenda da figura.

Se nenhuma máquina pode ter um rendimento maior do que o da máquina de Carnot, segue que todas as máquinas de Carnot trabalhando entre os mesmos dois reservatórios têm o mesmo rendimento. Este rendimento, denominado **rendimento de Carnot**, deve ser independente da substância de trabalho da máquina e, portanto, deve depender apenas das temperaturas dos reservatórios.

Vamos analisar o que faz um processo ser reversível ou irreversível. De acordo com a segunda lei, calor é transferido de objetos aquecidos para objetos frios e nunca ao contrário. Portanto, a transferência de calor de um objeto quente para um objeto frio *não é* reversível. Além disso, o atrito pode transformar trabalho em energia térmica interna, mas o atrito jamais pode transformar energia térmica interna em trabalho. A conversão de trabalho em energia térmica interna por atrito *não é* reversível. Atrito e outras forças dissipadoras transformam irreversivelmente energia mecânica em energia térmica. Um terceiro tipo de irreversibilidade ocorre quando um sistema passa por estados de não-equilíbrio, como quando há turbulência em um gás ou quando um gás explode. Para um sistema passar por um processo reversível, ele deve ser capaz de passar pelos mesmos estados de equilíbrio na ordem inversa.

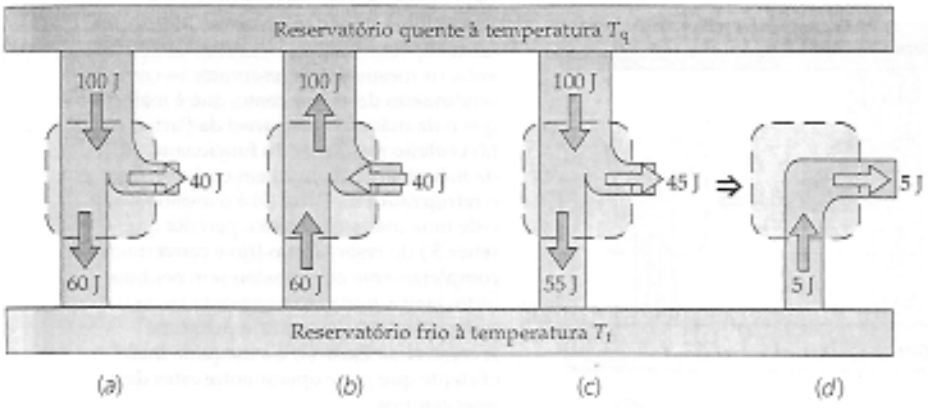


FIGURA 19-7 Ilustração do teorema de Carnot. (*a*) Uma máquina térmica reversível, com 40 por cento de rendimento, retira 100 J de um reservatório quente, realiza 40 J de trabalho e libera 60 J para o reservatório frio. (*b*) Se a mesma máquina funciona ao contrário, como um refrigerador, 40 J de trabalho são realizados para retirar 60 J do reservatório frio e liberar 100 J para o reservatório quente. (*c*) Uma suposta máquina térmica trabalhando entre os mesmos dois reservatórios com um rendimento de 45 por cento, que é maior que o da máquina reversível da Parte(*a*). (*d*) O efeito resultante do funcionamento da máquina da Parte (*c*) em conjunto com o refrigerador da Parte (*b*) é o mesmo que o de uma máquina térmica perfeita que retira 5 J do reservatório frio e converte-os completamente em trabalho sem nenhum outro efeito, violando a segunda lei da termodinâmica. Portanto, a máquina reversível da Parte (*a*) é a máquina mais eficiente que pode operar entre estes dois reservatórios.

Destas considerações, e dos nossos enunciados da segunda lei da termodinâmica, podemos listar algumas condições que são necessárias para que um processo seja reversível:

1. Nenhuma energia mecânica é transformada em energia térmica interna pelo atrito, por forças viscosas ou por outras forças dissipadoras.
2. Energia é transferida na forma de calor apenas entre corpos com uma diferença infinitesimal de temperatura.
3. O processo deve ser quase-estático para que o sistema esteja sempre em (ou infinitesimalmente próximo de) um estado de equilíbrio.

CONDIÇÕES PARA REVERSIBILIDADE

Qualquer processo que viole qualquer uma das condições precedentes é irreversível. A maioria dos processos que observamos na natureza é irreversível. Para se ter um processo reversível é preciso tomar muito cuidado para eliminar forças de atrito e outras forças dissipadoras e para realizar o processo de forma quase-estática. Como isto nunca pode ser satisfeito completamente, um processo reversível é uma idealização semelhante ao do movimento sem atrito nos problemas de mecânica. A reversibilidade pode, entretanto, ser obtida de forma aproximada na prática.

Podemos, agora, entender as características do ciclo de Carnot, que é um ciclo reversível entre dois reservatórios térmicos. Como toda transferência de calor deve ser feita isotermicamente, para que o processo seja reversível, o calor absorvido do reservatório quente deve ser absorvido isotermicamente. O próximo passo é uma expansão adiabática quase-estática para a temperatura mais baixa do reservatório frio. Depois, calor é liberado isotermicamente para o reservatório frio. Finalmente, há uma compressão adiabática quase-estática para a temperatura mais elevada do reservatório quente. Assim, o ciclo de Carnot consiste em quatro etapas reversíveis:

1. Uma absorção quase-estática e isotérmica de calor de um reservatório quente
2. Uma expansão quase-estática e adiabática para uma temperatura menor
3. Uma liberação quase-estática e isotérmica de calor para um reservatório frio
4. Uma compressão quase-estática e adiabática de volta ao estado original

ETAPAS DE UM CICLO DE CARNOT

Uma maneira de calcular o rendimento de uma máquina de Carnot é escolher como substância de trabalho um material sobre o qual temos algum conhecimento — um gás ideal — e, então, calcular explicitamente o trabalho realizado sobre ele em um ciclo de Carnot (Figura 19-8*a* e Figura 19-8*b*). Como todos os ciclos de Carnot têm o mesmo rendimento, independentemente da substância de trabalho, nosso resultado terá validade geral.

O rendimento do ciclo de Carnot (Equação 19-2) é

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_f}{Q_q}$$

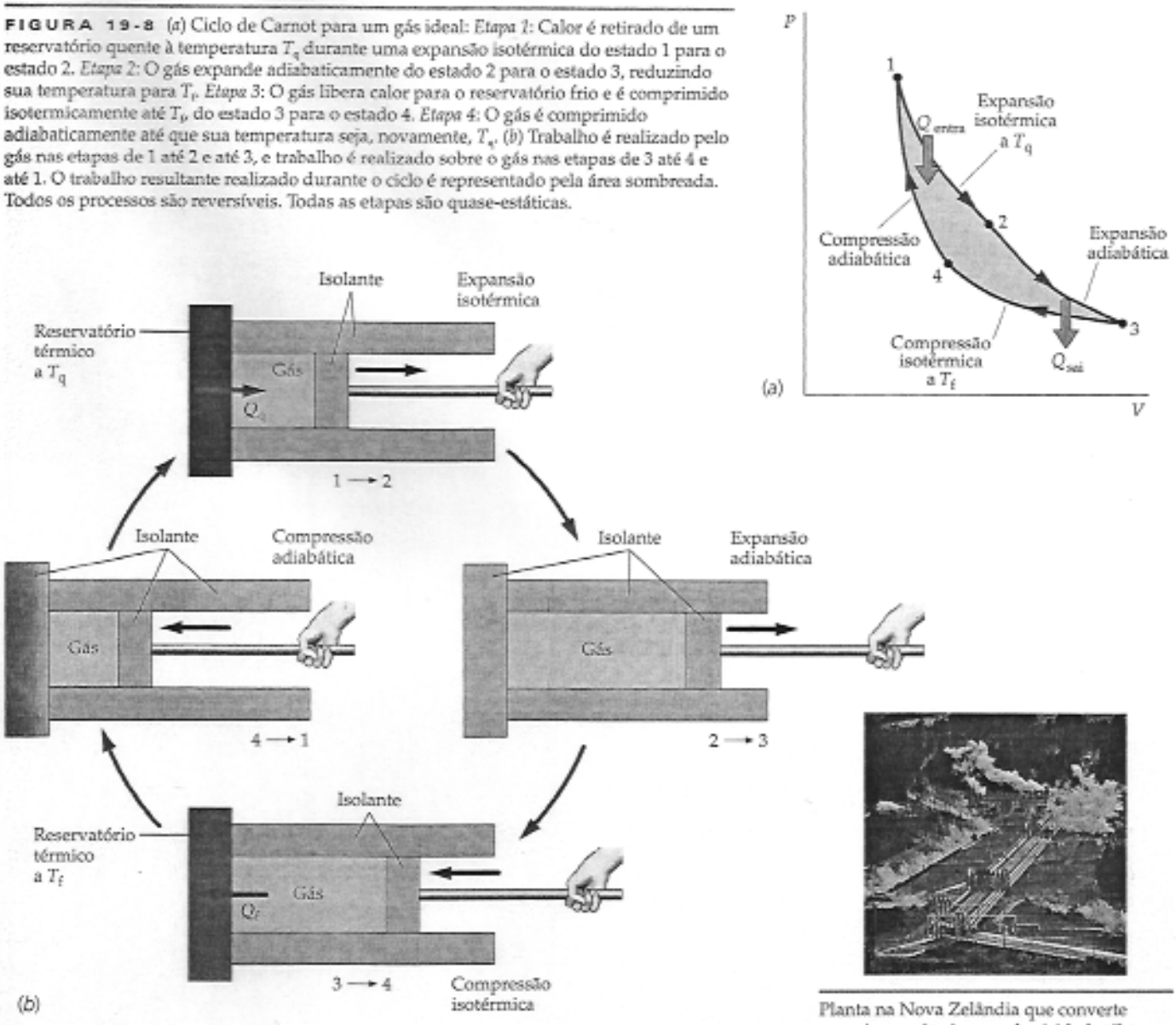
O calor Q_q é absorvido durante a expansão isotérmica do estado 1 para o estado 2. A primeira lei da termodinâmica é $\Delta E_{int} = Q_{para} + W_{sobre}$. Para uma expansão isotérmica de um gás ideal, $\Delta E_{int} = 0$. Aplicando a primeira lei à expansão isotérmica do estado 1 para o estado 2, temos $Q_q = Q_{para}$, logo Q_q é igual ao trabalho realizado pelo gás:

$$Q_q = W_{\text{pelo gás}} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_q}{V} dV = nRT_q \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_q \ln \frac{V_2}{V_1}$$

De maneira semelhante, o calor entregue ao reservatório frio é igual ao trabalho realizado sobre o gás durante a compressão isotérmica, à temperatura T_f, do estado 3 para o estado 4. Este trabalho tem a mesma magnitude do trabalho realizado pelo gás se ele expandir do estado 4 para o estado 3. O calor rejeitado é, portanto,

$$Q_f = W_{\text{sobre o gás}} = nRT_f \ln \frac{V_3}{V_4}$$

FIGURA 19-8 (*a*) Ciclo de Carnot para um gás ideal: *Etapa 1*: Calor é retirado de um reservatório quente à temperatura T_q durante uma expansão isotérmica do estado 1 para o estado 2. *Etapa 2*: O gás expande adiabaticamente do estado 2 para o estado 3, reduzindo sua temperatura para T_f. *Etapa 3*: O gás libera calor para o reservatório frio e é comprimido isotermicamente até T_f, do estado 3 para o estado 4. *Etapa 4*: O gás é comprimido adiabaticamente até que sua temperatura seja, novamente, T_q. (*b*) Trabalho é realizado pelo gás nas etapas de 1 até 2 e até 3, e trabalho é realizado sobre o gás nas etapas de 3 até 4 e até 1. O trabalho resultante realizado durante o ciclo é representado pela área sombreada. Todos os processos são reversíveis. Todas as etapas são quase-estáticas.



Planta na Nova Zelândia que converte energia geotérmica em eletricidade. *(Jean-Pierre Horlin/The Image Bank.)*

A razão entre estes valores é

$$\frac{Q_f}{Q_q} = \frac{T_f \ln \dfrac{V_3}{V_4}}{T_q \ln \dfrac{V_2}{V_1}} \qquad 19\text{-}4$$

Podemos relacionar as razões V_2/V_1 e V_3/V_4 usando a Equação 18-37 para a expansão adiabática quase-estática. Para a expansão do estado 2 para o estado 3, temos

$$T_q V_2^{\gamma-1} = T_f V_3^{\gamma-1}$$

De maneira similar, para a compressão adiabática do estado 4 para o estado 1, temos

$$T_q V_1^{\gamma-1} = T_f V_4^{\gamma-1}$$

Dividindo a primeira destas duas equações pela segunda, obtemos

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Um gerador elétrico experimental acionado pelo vento no Laboratório Nacional de Sandia (EUA). A hélice é projetada para otimizar a transformação da energia eólica em energia mecânica. *(Sandia National Laboratory.)*

Portanto, a Equação 19-4 fornece

$$\frac{Q_f}{Q_q} = \frac{T_f \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_q \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_f}{T_q} \qquad 19\text{-}5$$

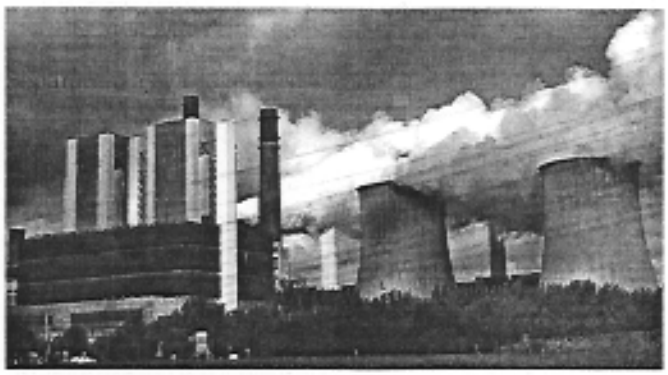
O rendimento de Carnot ε_C é, então,

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_f}{T_q} \qquad 19\text{-}6$$

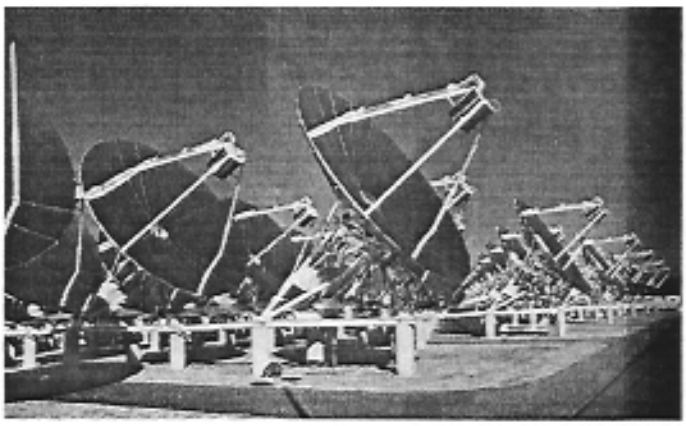
RENDIMENTO DE CARNOT

A Equação 19-6 demonstra que, como o rendimento de Carnot deve ser independente da substância de trabalho de qualquer máquina específica, ele depende apenas das temperaturas dos dois reservatórios.

Bastões de controle são inseridos neste reator nuclear. (© *Akiko Yoshimura/ Dreamstime.com.*)



Planta de geração de energia elétrica à base de carvão. (© *Debra Lau/ Dreamstime.com.*)



Energia solar é focada e coletada individualmente por estes helióstatos, que estão sendo testados no Laboratório Nacional de Sandia (EUA), para produzir eletricidade. *(Sandia National Laboratory.)*

Exemplo 19-4 Rendimento de uma Máquina a Vapor

Uma máquina a vapor trabalha entre um reservatório quente a 100°C (373 K) e um reservatório frio a 0,0°C (273 K). (*a*) Qual é o maior rendimento possível para esta máquina? (*b*) Se a máquina funcionar ao contrário, como um refrigerador, qual será seu maior coeficiente de desempenho?

SITUAÇÃO O rendimento máximo é o de Carnot, dado pela Equação 19-6. Para determinar o CD máximo, usamos a definição de rendimento ($\varepsilon = W/Q_q$), a definição de CD ($CD = Q_f/W$) e, como se trata de um ciclo reversível, $Q_f/Q_q = T_f/T_q$ (Equação 19-5).

SOLUÇÃO

(*a*) O rendimento máximo é o rendimento de Carnot:

$$\varepsilon_{máx} = \varepsilon_C = 1 - \frac{T_f}{T_q} = 1 - \frac{273\ \text{K}}{373\ \text{K}} = 0{,}268 = \boxed{26{,}8\%}$$

(*b*) 1. Escreva a expressão para o CD para um ciclo reverso de funcionamento da máquina: $CD = \frac{Q_f}{W}$

2. O trabalho é igual a $Q_q - Q_f$ (o calor retirado do reservatório de alta temperatura menos o calor liberado para o reservatório de baixa temperatura): $CD = \frac{Q_f}{Q_q - Q_f} = \frac{1}{\frac{Q_q}{Q_f} - 1}$

3. Substitua Q_q/Q_f usando $Q_f/Q_q = T_f/T_q$ (Equação 19-5) e resolva para o CD: $CD_{máx} = \frac{1}{\frac{T_q}{T_f} - 1} = \frac{1}{\frac{373\ K}{273\ K} - 1} = \boxed{2,73}$

CHECAGEM Explicitando do resultado da Parte (*a*) a razão entre as temperaturas, substituindo no resultado do passo 3 da Parte (*b*) e rearranjando os termos, obtemos $CD_{máx} = \varepsilon_C^{-1} - 1$. Substituindo ε_C por 0,268 (o resultado da Parte (*a*)) obtemos $CD_{máx} = 2,73$ (o resultado da Parte (*b*)).

INDO ALÉM Mesmo que um rendimento de 26,8 por cento pareça bastante baixo, é o máximo rendimento possível para qualquer máquina trabalhando entre estas duas temperaturas. Máquinas reais operando entre estas temperaturas terão rendimentos menores devido ao atrito, a fugas de calor e a outros processos irreversíveis. Refrigeradores reais terão coeficientes de desempenho menores do que 2,73. Pode ser mostrado que o coeficiente de desempenho de um refrigerador de Carnot é $T_f/\Delta T$, onde $\Delta T = T_q - T_f$.

O rendimento de Carnot nos fornece um limite superior para os rendimentos possíveis e é, portanto, útil conhecê-lo. Por exemplo, calculamos no Exemplo 19-4 um rendimento de Carnot de 26,8 por cento. Isto significa que, não importa quanto possamos reduzir o atrito e outras perdas irreversíveis, o melhor rendimento obtido entre reservatórios a 373 K e 273 K é 26,8 por cento. Concluímos, então, que uma máquina trabalhando entre estas duas temperaturas com um rendimento de 25 por cento é uma máquina muito boa!

Para uma máquina real, a **perda de trabalho** é o trabalho realizado por uma máquina reversível operando entre as mesmas duas temperaturas menos o trabalho realizado pela máquina real, supondo que as duas máquinas completem um número inteiro de ciclos e retirem a mesma quantidade de calor do reservatório de alta temperatura. A razão entre o trabalho realizado pela máquina real e o trabalho realizado por uma máquina reversível operando entre as mesmas duas temperaturas é chamada de *rendimento da segunda lei*.

Exemplo 19-5 Perda de Trabalho por uma Máquina

Uma máquina retira 200 J de um reservatório quente a 373 K, realiza 48 J e libera 152 J para um reservatório frio a 273 K. Qual é a perda de trabalho devida a processos irreversíveis nesta máquina?

SITUAÇÃO A perda de trabalho é o trabalho realizado por uma máquina reversível operando entre as mesmas duas temperaturas menos os 48 J de trabalho realizados pela máquina, supondo que as duas máquinas retirem a mesma quantidade de calor do reservatório de alta temperatura.

SOLUÇÃO

1. A perda de trabalho é a maior quantidade de trabalho que poderia ser realizado menos o trabalho realmente realizado: $W_{perdido} = W_{máx} - W$

2. A maior quantidade de trabalho que poderia ser realizado é o trabalho realizado por uma máquina de Carnot: $W_{máx} = \varepsilon_C Q_q$

3. O trabalho perdido é, então: $W_{perdido} = \varepsilon_C Q_q - W$

4. O rendimento de Carnot pode ser expresso em termos das temperaturas: $\varepsilon_C = 1 - \frac{T_f}{T_q}$

5. Substituindo ε_C, obtemos: $W_{perdido} = \left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right)Q_q - W = \left(1 - \frac{273\ K}{373\ K}\right)(200\ J) - 48\ J$

$= 53,6\ J - 48,0\ J = \boxed{5,6\ J}$

CHECAGEM O rendimento de Carnot para estas duas temperaturas é 26,8 por cento. O trabalho realizado pela máquina deste exemplo é de 48,0 J, e 48,0 J são 24 por cento de 200 J. Além disso, os 5,6 J de trabalho perdido correspondem a 2,8 por cento de 200 J. Como 24 por cento mais 2,8 por cento é igual a 26,8 por cento, nossa resposta é plausível.

INDO ALÉM A energia de 5,6 J da resposta não é "perdida" para o universo — a energia total é conservada. Esta energia de 5,6 J, transferida para o reservatório frio pela máquina não-ideal do problema, é perdida apenas no sentido de que ela teria sido convertida em trabalho aproveitável se uma máquina ideal (reversível) tivesse sido utilizada.

Exemplo 19-6 Perda de Trabalho entre Reservatórios Térmicos

Se 200 J de calor são liberados por um reservatório a 373 K e absorvidos por um segundo reservatório a 273 K, quanta capacidade de trabalho é "perdida" neste processo?

SITUAÇÃO Nenhum trabalho é realizado durante a transferência dos 200 J. Portanto, a perda é de 100 por cento do trabalho que poderia ser realizado por uma máquina reversível operando entre os mesmos dois reservatórios e que retirasse 200 J do reservatório de alta temperatura.

SOLUÇÃO

1. A perda de trabalho é o trabalho realizado por uma máquina reversível menos o trabalho realizado pelo processo aqui descrito. Este processo é a transferência de 200 J de calor do reservatório de alta temperatura para o reservatório de baixa temperatura; logo, o trabalho realizado é zero:
$$W_{\text{perdido}} = W_{\text{rev}} - W = W_{\text{rev}} - 0$$
2. O trabalho realizado por uma máquina reversível operando entre os mesmos dois reservatórios, com a absorção de 200 J do reservatório de alta temperatura, é:
$$W_{\text{rev}} = \varepsilon Q_q = \left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right)Q_q = \left(1 - \frac{273\text{ K}}{373\text{ K}}\right)(200\text{ J}) = 53{,}6\text{ J}$$
3. Calcule a perda de trabalho:
$$W_{\text{perdido}} = W_{\text{rev}} = \boxed{53{,}6\text{ J}}$$

CHECAGEM No Exemplo 19-4, calculamos o rendimento de uma máquina reversível operando entre 273 K e 373 K como 26,8 por cento. Nosso resultado para o passo 3 é plausível, porque 53,6 J são 26,8 por cento dos 200 J absorvidos do reservatório.

PROBLEMA PRÁTICO 19-3 Uma máquina reversível trabalha entre reservatórios térmicos a 500 K e a 300 K. (*a*) Qual é o seu rendimento? (*b*) Se, em cada ciclo, a máquina absorve 200 kJ de calor do reservatório quente, qual é o trabalho que ela realiza por ciclo?

PROBLEMA PRÁTICO 19-4 Uma máquina real trabalha entre reservatórios térmicos a 500 K e 300 K. Ela absorve 500 kJ de calor do reservatório quente e realiza 150 kJ de trabalho em cada ciclo. Qual é o seu rendimento?

A ESCALA DE TEMPERATURA TERMODINÂMICA OU ABSOLUTA

No Capítulo 17, a escala de temperatura do gás ideal foi definida em termos das propriedades dos gases que têm baixa massa específica. Como o rendimento de Carnot depende apenas das temperaturas dos dois reservatórios, ele pode ser usado para definir a razão entre as temperaturas dos reservatórios, independentemente das propriedades de qualquer substância. *Definimos* a razão entre as temperaturas termodinâmicas dos reservatórios frio e quente como

$$\frac{T_f}{T_q} = \frac{Q_f}{Q_q} \qquad 19\text{-}7$$

DEFINIÇÃO DE TEMPERATURA TERMODINÂMICA

onde Q_q é a energia extraída do reservatório quente e Q_f é a energia liberada para o reservatório frio por uma máquina de Carnot operando num ciclo e trabalhando entre os dois reservatórios. Portanto, para determinar a razão entre as temperaturas dos dois reservatórios, consideramos uma máquina reversível operando entre eles e medimos a energia transferida em forma de calor para ou de cada um dos reservató-

rios durante um ciclo. A **temperatura termodinâmica** é completamente especificada pela Equação 19-7 *e* pela escolha de um ponto fixo. Se o ponto fixo é definido como 273,16 K para o ponto triplo da água, então a escala de temperatura termodinâmica coincide com a escala de temperatura do gás ideal para o intervalo de temperaturas no qual um termômetro a gás pode ser usado. Qualquer escala que indica zero no zero absoluto é chamada de *escala de temperatura absoluta*.

*19-4 BOMBAS TÉRMICAS

Uma **bomba térmica** é um refrigerador com um objetivo diferente. Tipicamente, o objetivo de um refrigerador é resfriar um corpo ou uma região de interesse. O objetivo de uma bomba térmica, entretanto, é o de aquecer um corpo ou uma região de interesse. Por exemplo, se você usa uma bomba térmica para aquecer sua casa, você transfere calor do ar frio de fora da casa para o ar mais aquecido dentro dela. Seu objetivo é aquecer o interior da casa. Se um trabalho W é realizado sobre uma bomba térmica para absorver calor Q_f de um reservatório frio e liberar calor Q_q para um reservatório quente, o coeficiente de desempenho para uma bomba térmica é definido como

$$CD_{BT} = \frac{Q_q}{W} \qquad 19\text{-}8$$

DEFINIÇÃO: COEFICIENTE DE DESEMPENHO (BOMBA TÉRMICA)

Este coeficiente de desempenho difere daquele para o refrigerador, que é Q_f/W (Equação 19-3). Usando $W = Q_q - Q_f$, isto pode ser escrito como

$$CD_{BT} = \frac{Q_q}{Q_q - Q_f} = \frac{1}{1 - \dfrac{Q_f}{Q_q}} \qquad 19\text{-}9$$

O coeficiente de desempenho máximo é obtido usando-se uma bomba térmica de Carnot. Então, Q_f se relaciona com Q_q pela Equação 19-5. Substituindo $Q_f/Q_q = T_f/T_q$ na Equação 19-9, obtemos para o coeficiente de desempenho máximo

$$CD_{BT\,máx} = \frac{1}{1 - \dfrac{T_f}{T_q}} = \frac{T_q}{T_q - T_f} = \frac{T_q}{\Delta T} \qquad 19\text{-}10$$

onde ΔT é a diferença de temperatura entre os reservatórios quente e frio. Bombas térmicas reais têm coeficientes de desempenho menores do que $CD_{BT\,máx}$ devido ao atrito, a perdas de calor e a outros processos irreversíveis.

Os dois CDs estão relacionados. Usando $Q_q = Q_f + W$, podemos relacionar as Equações 19-3 e 19-10:

$$CD_{BT} = \frac{Q_q}{W} = \frac{Q_f + W}{W} = 1 + \frac{Q_f}{W} = 1 + CD \qquad 19\text{-}11$$

onde CD é o coeficiente de desempenho de um refrigerador.

Exemplo 19-7 Uma Bomba Térmica Ideal

Uma bomba térmica ideal é usada para bombear calor do ar externo, a −5°C, para o reservatório de ar quente do sistema de aquecimento em uma casa, que está a 40°C. Quanto trabalho é necessário para bombear 1,0 kJ de calor para dentro da casa?

SITUAÇÃO Use a Equação 19-11, com $CD_{BT\,máx}$ calculado da Equação 19-10 para $T_f = -5°C = 268$ K e $\Delta T = 45$ K.

SOLUÇÃO

1. Usando a definição de CD_{BT} ($CD_{BT} = Q_q/W$), relacione o trabalho realizado com o calor liberado: $CD_{BT} = \dfrac{Q_q}{W}$

2. Relacione o CD_{BT} ideal, ou máximo, com as temperaturas (Equação 19-10): $$CD_{BT} = CD_{BT\,máx} = \frac{T_q}{\Delta T}$$

3. Resolva para o trabalho: $$W = \frac{Q_q}{CD_{BT}} = Q_q \frac{\Delta T}{T_q} = (1{,}0\ \text{kJ})\frac{45\ \text{K}}{313\ \text{K}}$$

$$W = \boxed{0{,}14\ \text{kJ}}$$

CHECAGEM Nossa expressão para o trabalho, no passo 3, garante que o trabalho tem as mesmas dimensões do calor. (A razão $\Delta T/T_q$ é adimensional.)

INDO ALÉM Encontramos $CD_{BT\,máx} = T_q/\Delta T = 7{,}0$. Isto é, a quantidade de calor liberada no interior da casa pela bomba térmica é 7 vezes maior do que o trabalho realizado sobre a bomba térmica. (Apenas 0,14 kJ de trabalho são necessários para bombear 1,0 kJ de calor para o reservatório de ar quente da casa.)

19-5 IRREVERSIBILIDADE, DESORDEM E ENTROPIA

Existem muitos processos irreversíveis que não podem ser descritos pelos enunciados da segunda lei para máquinas térmicas e para refrigeradores, tais como um copo caindo no chão e se quebrando ou um balão estourando. Entretanto, todos os processos irreversíveis têm algo em comum — o sistema e seu ambiente vão para um estado menos ordenado.

Seja uma caixa, de massa desprezível, contendo um gás de massa M a uma temperatura T e se movendo sobre uma mesa sem atrito com uma velocidade v_{cm} (Figura 19-9*a*). A energia cinética total do gás tem duas componentes: aquela associada ao movimento do seu centro de massa $\frac{1}{2}Mv_{cm}^2$, e a energia cinética do movimento de suas moléculas com relação ao centro de massa. A energia do centro de massa, $\frac{1}{2}Mv_{cm}^2$, é a energia mecânica ordenada que poderia ser inteiramente convertida em trabalho. (Por exemplo, se um peso fosse preso à caixa em movimento por uma corda passando por uma polia, essa energia poderia ser usada para levantar o peso.) A energia relativa é a energia térmica interna do gás, que está relacionada à sua temperatura T. Ela é aleatória, não ordenada e não pode ser convertida inteiramente em trabalho.

Suponha, agora, que a caixa colida com uma parede fixa e pare (Figura 19-9*b*). Esta colisão inelástica é, claramente, um processo irreversível. A energia mecânica ordenada do gás, $\frac{1}{2}Mv_{cm}^2$, é transformada em energia interna aleatória e a temperatura do gás aumenta. O gás ainda tem a mesma energia total mas, agora, toda a energia está associada ao movimento aleatório de suas moléculas com relação ao centro de massa, que agora está em repouso. Assim, o gás tornou-se menos ordenado (mais desordenado) e perdeu parte de sua capacidade de realizar trabalho.

Existe uma função termodinâmica chamada de **entropia** S que é uma medida do grau de desordem de um sistema. A entropia S, assim como a pressão P, o volume V, a temperatura T e a energia interna E_{int}, é uma função do estado de um sistema. Como nos casos da energia potencial e da energia interna, é a *variação* da entropia

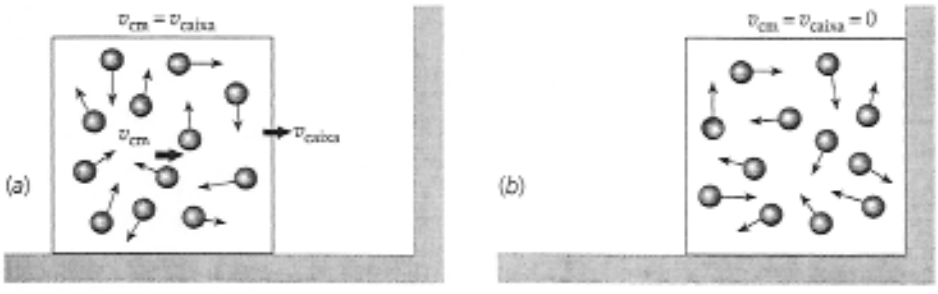


FIGURA 19-9 (*a*) Uma caixa de massa desprezível contém um gás. A caixa e o centro de massa do gás se movem em direção à parede com a mesma rapidez. (*b*) Um curto intervalo de tempo após a caixa ter sofrido uma colisão perfeitamente inelástica com a parede, tanto a caixa como o centro de massa do gás estão em repouso e o gás está a uma temperatura mais elevada.

que é importante. A variação dS da entropia de um sistema, quando ele passa de um estado para outro, é definida como

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \qquad 19\text{-}12$$

DEFINIÇÃO: VARIAÇÃO DA ENTROPIA

onde dQ_{rev} é o calor absorvido pelo sistema em um processo *reversível*. Se dQ_{rev} é negativo, então a variação da entropia do sistema tem um valor negativo, significando que a entropia do sistema diminuiu.

O termo dQ_{rev} não significa que uma transferência de calor reversível deva ocorrer para que a entropia de um sistema varie. De fato, há muitas situações nas quais a entropia de um sistema varia enquanto não há nenhuma transferência de calor como, por exemplo, no caso da caixa de gás que colide com a parede na Figura 19-9. A Equação 19-12 simplesmente nos dá um método para *calcular* a diferença de entropia entre dois estados de um sistema. Como a entropia é uma função de estado, a variação da entropia quando o sistema se move de um estado inicial para um estado final depende apenas dos estados inicial e final do sistema, e não do processo através do qual a variação ocorreu. Isto é, se S_1 é a entropia do sistema quando ele está no estado 1 e se S_2 é a entropia do sistema quando ele está no estado 2, então calculamos a diferença de entropia $S_2 - S_1$ através da integral $\int_1^2 dQ/T$ para *qualquer* caminho (processo) reversível que leve o sistema do estado 1 para o estado 2.

ENTROPIA DE UM GÁS IDEAL

Podemos verificar que dQ_{rev}/T é, de fato, a diferencial de uma função de estado para um gás ideal (mesmo que dQ_{rev} não o seja). Seja um processo reversível quase-estático arbitrário no qual um sistema constituído por um gás ideal absorve uma quantidade de calor dQ_{rev}. De acordo com a primeira lei, dQ_{rev} se relaciona com a variação da energia interna dE_{int} do gás e com o trabalho realizado sobre o gás ($dW_{sobre\ o\ gás} = -P\,dV$) por

$$dE_{int} = dQ_{rev} + dW_{sobre\ o\ gás} = dQ_{rev} - P\,dV$$

Para um gás ideal, podemos escrever dE_{int} em termos da capacidade térmica, $dE_{int} = C_v\,dT$, e podemos substituir P por nRT/V, da equação de estado. Então,

$$C_v\,dT = dQ_{rev} - nRT\frac{dV}{V} \qquad 19\text{-}13$$

A Equação 19-13 não pode ser integrada diretamente, a menos que conheçamos como T depende de V e como C_v depende de T. Esta é apenas outra maneira de dizer que dQ_{rev} não é a diferencial de uma função de estado Q_{rev}. Mas, se dividirmos cada termo por T, obtemos

$$C_v\frac{dT}{T} = \frac{dQ_{rev}}{T} - nR\frac{dV}{V} \qquad 19\text{-}14$$

Como C_v depende apenas de T, o termo da esquerda pode ser integrado, assim como o termo da direita.* Assim, dQ_{rev}/T é a diferencial de uma função, a função entropia S:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = C_v\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} \qquad 19\text{-}15$$

Por simplicidade, consideraremos C_v constante. Integrando a Equação 19-15 do estado 1 para o estado 2, obtemos

$$\Delta S = \int\frac{dQ_{rev}}{T} = C_v\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad 19\text{-}16$$

VARIAÇÃO DA ENTROPIA PARA UM GÁS IDEAL

Veja o Tutorial Matemático para mais informações sobre **Integrais**

* Matematicamente, o fator $1/T$ é chamado de fator de integração para a Equação 19-13.

A Equação 19-16 dá a variação da entropia de um gás ideal que se dirige de um estado inicial de volume V_1 e temperatura T_1 para um estado final de volume V_2 e temperatura T_2.

VARIAÇÃO DA ENTROPIA PARA VÁRIOS PROCESSOS

ΔS para uma expansão isotérmica de um gás ideal Se um gás ideal sofre uma expansão isotérmica, então $T_2 = T_1$ e a variação de entropia é

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19\text{-}17$$

A variação da entropia do gás é positiva porque V_2 é maior do que V_1. Durante este processo, uma quantidade de calor Q_{rev} é liberada pelo reservatório e é absorvida pelo gás. Este calor é igual ao trabalho realizado pelo gás:

$$Q_{rev} = W_{\text{pelo gás}} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19\text{-}18$$

A variação da entropia do gás é $+Q_{rev}/T$. Como a mesma quantidade de calor é liberada pelo reservatório à temperatura T, a variação da entropia do reservatório é $-Q_{rev}/T$. A variação resultante de entropia, do gás mais do reservatório, é zero. Vamos nos referir ao sistema em estudo, junto com sua vizinhança, como "universo". Este exemplo ilustra um resultado geral:

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

ΔS para uma expansão livre de um gás ideal Na expansão livre de um gás, discutida na Seção 18-4, o gás está, inicialmente, confinado em um compartimento de um reservatório que está conectado por uma válvula a um outro compartimento que está evacuado. O sistema como um todo tem paredes rígidas e está isolado termicamente de sua vizinhança, de maneira que calor nem pode ser absorvido nem liberado pelo sistema, e nenhum trabalho pode ser realizado sobre ele (ou por ele) (Figura 19-10). Quando a válvula é aberta, rapidamente o gás entra na câmara vazia. O gás acaba atingindo o equilíbrio térmico. Como nenhum trabalho é realizado sobre o gás e nenhum calor é absorvido ou liberado por ele, a energia interna final deve ser igual à energia interna inicial. Se considerarmos o gás como ideal, então sua energia interna depende apenas da temperatura T e, portanto, sua temperatura final será igual à temperatura inicial.

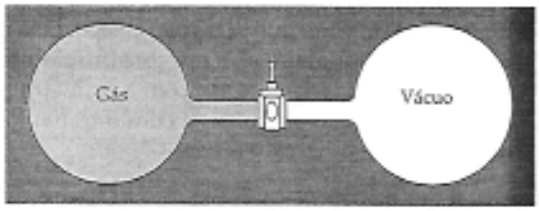


FIGURA 19-10 Expansão livre adiabática de um gás. Quando a válvula é aberta, o gás se expande rapidamente para a câmara vazia. As energias internas inicial e final do gás são iguais, porque nenhum trabalho é realizado sobre o gás durante a expansão, já que o sistema inteiro está isolado de sua vizinhança, e porque as capacidades térmicas das câmaras e da válvula são desprezíveis.

Poderíamos pensar que não há variação da entropia do gás, porque não há transferência de calor. Mas este processo não é reversível e, portanto, $\int dQ/T$ não pode ser usado para determinar a variação da entropia do gás. Entretanto, os estados inicial e final do gás na expansão livre são os mesmos que para o gás na expansão isotérmica que acabamos de discutir. *Como a variação da entropia de um sistema, para qualquer processo, depende apenas dos estados inicial e final do sistema, a variação da entropia do gás para a expansão livre é a mesma que para a expansão isotérmica.* Se V_1 é o volume inicial do gás e V_2 é seu volume final, a variação da entropia do gás é dada pela Equação 19-17, ou

$$\Delta S_{gás} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\Delta S_u = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19\text{-}19$$

Observe que, como V_2 é maior do que V_1, a variação da entropia do universo para este processo irreversível é positiva; isto é, a entropia do universo aumenta. Isto também é um resultado geral:

Durante um processo irreversível, a entropia do universo aumenta.

Se o volume final durante a expansão livre fosse menor do que o volume inicial, então a entropia do universo diminuiria — mas isto não acontece durante expansões livres. Isto é, um gás não se contrai livremente para um volume menor.* Isto nos leva ainda a outro enunciado para a segunda lei da termodinâmica:

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

Exemplo 19-8 Expansão Livre de um Gás Ideal

Determine a variação da entropia para a expansão livre de 0,75 mol de um gás ideal, de $V_1 = 1{,}5$ L para $V_2 = 3{,}0$ L.

SITUAÇÃO Na expansão livre de um gás ideal as temperaturas inicial e final são iguais. Assim, a variação da entropia ΔS para a expansão livre, de V_1 até V_2, é a mesma que para um processo isotérmico de V_1 até V_2. Para o processo isotérmico, $\Delta E_{int} = 0$, logo $Q = W_{pelo\,gás}$. Primeiro calculamos Q e, então, igualamos $\Delta S = Q/T$.

SOLUÇÃO

1. A variação da entropia é a mesma que para uma expansão isotérmica reversível de V_1 até V_2:
$$\Delta S = \Delta S_{isotérmica} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q}{T}$$

2. O calor Q que seria absorvido pelo gás em uma expansão isotérmica à temperatura T é igual ao trabalho realizado pelo gás durante a expansão:
$$Q = W_{pelo\,gás} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3. Substitua este valor de Q para calcular ΔS:
$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = (0{,}75\ \text{mol})(8{,}31\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}) \ln 2$$
$$= \boxed{4{,}3\ \text{J/K}}$$

CHECAGEM No passo 3, os moles se cancelam, restando joules por kelvin como unidade, o que é correto para variações de entropia porque, por definição, $\Delta S = \int dQ/T$.

CHECAGEM CONCEITUAL 19-1

Um organismo vivo consiste em matéria altamente organizada. O crescimento de um organismo vivo constitui uma violação da segunda lei da termodinâmica? Isto é, durante este processo, a entropia do universo aumenta ou diminui?

ΔS para processos à pressão constante Se uma substância é aquecida da temperatura T_1 até a temperatura T_2 à pressão constante, o calor absorvido dQ está relacionado à variação de temperatura dT por

$$dQ = C_p\, dT$$

Podemos reproduzir com boa aproximação a transferência de calor reversível se tivermos um grande número de reservatórios térmicos com temperaturas variando desde um valor levemente maior do que T_1 até T_2, em incrementos muito pequenos. Podemos colocar a substância, com temperatura inicial T_1, em contato com o primeiro reservatório, a uma temperatura levemente maior do que T_1, e deixar a substância absorver uma pequena quantidade de calor. Como a transferência de calor de cada reservatório é aproximadamente isotérmica, o processo é aproximadamente reversível. Colocamos, então, a substância em contanto com o próximo reservatório, a uma temperatura levemente maior, e assim por diante, até que a temperatura final T_2 seja atingida. Se o calor dQ é absorvido de maneira reversível, a variação da entropia da substância é

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

Integrando de T_1 até T_2, obtemos a variação total da entropia da substância:

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad 19\text{-}20$$

Este resultado fornece a variação da entropia de uma substância que é aquecida de T_1 até T_2 por qualquer processo, reversível ou irreversível, contanto que a pressão final

* O que realmente acontece é que a probabilidade de um gás contrair-se livremente para um volume menor é minúscula (exceto quando o gás contém apenas um número extremamente pequeno de moléculas).

seja igual à pressão inicial e que C_p seja constante. Ele também fornece a variação da entropia de uma substância que é resfriada. No caso de resfriamento, T_2 é menor do que T_1 e $\ln(T_2/T_1)$ é negativo, o que dá uma variação negativa de entropia.

PROBLEMA PRÁTICO 19-5

Determine a variação da entropia de 1,00 kg de água que é aquecida, à pressão constante, de 0°C até 100°C.

PROBLEMA PRÁTICO 19-6

Deduza a Equação 19-20 diretamente da Equação 19-16.

Exemplo 19-9 Variações de Entropia durante uma Transferência de Calor

Suponha que uma quantidade de 1,00 kg de água, a uma temperatura $T_1 = 30{,}0°C$, seja adicionada a uma quantidade de 2,00 kg de água, a $T_2 = 90{,}0°C$, em um calorímetro isolado de capacidade térmica desprezível, à pressão constante de 1,00 atm. (*a*) Determine a variação da entropia do sistema. (*b*) Determine a variação da entropia do universo.

SITUAÇÃO Quando as duas quantidades de água são combinadas, elas atingirão uma temperatura final de equilíbrio, T_f, que pode ser determinada igualando-se o calor liberado ao calor absorvido. Para calcular a variação da entropia de cada quantidade de água consideramos um aquecimento reversível isobárico (pressão constante) da quantidade de 1,00 kg de água de 30°C até T_f, e um resfriamento reversível isobárico da quantidade de 2,00 kg de água de 90°C até T_f, usando a Equação 19-20. A variação da entropia do sistema é a soma das variações de entropia de cada parte. A variação da entropia do universo é a variação da entropia do sistema mais a variação da entropia da vizinhança. Para determinar a variação da entropia da vizinhança, suponha que uma quantidade desprezível de calor é absorvida ou liberada pelo calorímetro durante o tempo em que a água leva para atingir sua temperatura final.

SOLUÇÃO

(*a*) 1. Calcule T_f, igualando o calor liberado ao calor absorvido:

$$T_f = 70°C = 343\ K$$

2. Use seu resultado para T_f e a Equação 19-20 para calcular ΔS_1 e ΔS_2:

$$\Delta S_1 = \int_1^f \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_p\,dT}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_p \ln\frac{T_f}{T_1} = m_1 c_p \ln\frac{T_f}{T_1}$$

$$= (1{,}00\ kg)(4{,}184\ kJ/kg \cdot K)\ln\frac{343\ K}{303\ K} = 0{,}519\ kJ/K$$

$$\Delta S_2 = (2{,}00\ kg)(4{,}184\ kJ/kg \cdot K)\ln\frac{343\ K}{363\ K} = -0{,}474\ kJ/K$$

3. Some ΔS_1 com ΔS_2 para determinar a variação da entropia total do sistema:

$$\Delta S_{sistema} = \boxed{+0{,}045\ kJ/K}$$

(*b*) 1. O calorímetro está isolado, logo a vizinhança permanece inalterada:

$$\Delta S_{vizinhança} = 0$$

2. Some $\Delta S_{sistema}$ com $\Delta S_{vizinhança}$ para determinar a variação da entropia do universo:

$$\Delta S_u = \boxed{+0{,}045\ kJ/K}$$

CHECAGEM O resultado da Parte (*b*) é um número positivo, como esperado. (O processo é irreversível e a variação da entropia do universo nunca é negativa.)

ΔS para uma colisão perfeitamente inelástica Como energia mecânica é convertida em energia térmica interna durante uma colisão inelástica, este processo é, claramente, irreversível. A entropia do universo deve, portanto, aumentar. Seja um bloco de massa m caindo de uma altura h e sofrendo uma colisão perfeitamente inelástica com o solo. Suponha que o bloco, o solo e a atmosfera estejam à mesma temperatura T, que não varia significativamente durante o processo. Se considerarmos o bloco, o solo e a atmosfera como o nosso sistema termicamente isolado, não há absorção ou liberação de calor pelo sistema. O estado do sistema variou porque sua energia interna aumentou de uma quantidade igual a mgh. Esta é a mesma variação

que ocorreria se somássemos calor $Q = mgh$ ao sistema à temperatura constante T. Para calcular a variação da entropia do sistema consideramos, então, um processo reversível em que calor $Q_{rev} = mgh$ é absorvido à temperatura constante T. De acordo com a Equação 19-12, a variação da entropia do sistema é, portanto,

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{mgh}{T}$$

Esta variação positiva de entropia é, também, a variação da entropia do universo.

ΔS para transferência de calor de um reservatório para outro Transferência de calor também é um processo irreversível e, portanto, esperamos que a entropia do universo aumente quando isto ocorre. Considere o caso simples de calor Q transferido de um reservatório quente, à temperatura T_q, para um reservatório frio, à temperatura T_f. O estado de um reservatório térmico é determinado apenas pela sua temperatura e pela sua energia interna. A variação da entropia de um reservatório, devida à transferência de calor, independe de se a transferência é reversível ou não. Se uma quantidade de calor Q é absorvida por um reservatório à temperatura T, então a entropia do reservatório aumenta de Q/T, e se uma quantidade de calor Q é liberada por um reservatório à temperatura T, então a entropia do reservatório varia de $-Q/T$. No caso de transferência de calor, o reservatório quente libera calor, logo sua variação de entropia é

$$\Delta S_q = -\frac{Q}{T_q}$$

O reservatório frio absorve calor, logo sua variação de entropia é

$$\Delta S_f = +\frac{Q}{T_f}$$

A variação resultante da entropia do universo é

$$\Delta S_u = \Delta S_f + \Delta S_q = \frac{Q}{T_f} - \frac{Q}{T_q} \qquad 19\text{-}21$$

Observe que, como o calor é transferido de um reservatório quente para um reservatório frio, a variação da entropia do universo é positiva.

ΔS para um ciclo de Carnot Como o ciclo de Carnot é, por definição, reversível, a variação da entropia do universo depois de cumprido um ciclo deve ser zero. Demonstramos isto mostrando que a variação da entropia dos reservatórios de uma máquina de Carnot é zero. (Como uma máquina de Carnot trabalha em um ciclo, a variação da entropia da própria máquina é zero, logo a variação da entropia do universo é apenas a soma das variações de entropia dos reservatórios.) A variação da entropia do reservatório quente é $\Delta S_q = -(Q_q/T_q)$ e a variação da entropia do reservatório frio é $\Delta S_f = +(Q_f/T_f)$. As quantidades de calor Q_q e Q_f estão relacionadas às temperaturas T_q e T_f pela definição de temperatura termodinâmica (Equação 19-7):

$$\frac{T_f}{T_q} = \frac{Q_f}{Q_q} \qquad \left(\text{ou} \quad \frac{Q_q}{T_q} = \frac{Q_f}{T_f}\right)$$

A variação da entropia do universo é, portanto,

$$\Delta S_u = \Delta S_{máquina} + \Delta S_h + \Delta S_c = 0 - \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

A variação da entropia do universo é zero, como esperado.

Observe que desprezamos qualquer variação de entropia associada à energia transferida como trabalho da máquina de Carnot para sua vizinhança. Se este trabalho é usado para elevar um peso ou para algum outro processo ordenado, então não há variação de entropia. Entretanto, se este trabalho é usado para empurrar um bloco sobre uma mesa ou outra superfície onde o atrito está envolvido, então há um aumento adicional de entropia associado a este trabalho.

Exemplo 19-10 Variações de Entropia em um Ciclo de Carnot

Durante cada ciclo, uma máquina de Carnot absorve 100 J de um reservatório a 400 K, realiza trabalho e libera calor para um reservatório a 300 K. Calcule a variação da entropia de cada reservatório em cada ciclo e mostre, explicitamente, que a variação da entropia do universo é zero para este processo reversível.

SITUAÇÃO Como a máquina trabalha durante um ciclo, sua variação de entropia é zero. Calculamos, então, a variação da entropia de cada reservatório e somamos os valores para obter a variação da entropia do universo.

SOLUÇÃO

1. A variação da entropia do universo é igual à soma das variações de entropia dos reservatórios: $\Delta S_u = \Delta S_{400} + \Delta S_{300}$

2. Calcule a variação da entropia do reservatório quente: $\Delta S_{400} = -\frac{Q_q}{T_q} = -\frac{100\text{ J}}{400\text{ K}} = \boxed{-0{,}250\text{ J/K}}$

3. A variação da entropia do reservatório frio é Q_f dividido por T_f, onde $Q_f = Q_q - W$: $\Delta S_{300} = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_q - W}{T_f}$

4. Usamos $W = \varepsilon_C Q_q$ (Equação 19-2) para relacionar W com Q_q. O rendimento é o rendimento de Carnot (Equação 19-6): $W = \varepsilon Q_q$, em que $\varepsilon = \varepsilon_C = 1 - (T_f/T_q)$, logo $W = \left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right)Q_q$

5. Calcule a variação da entropia do reservatório frio: $\Delta S_{300} = \frac{Q_q - W}{T_f} = \frac{Q_q - Q_q\left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right)}{T_f} = \frac{Q_q}{T_q}$
$= \frac{100\text{ J}}{400\text{ K}} = \boxed{0{,}250\text{ J/K}}$

6. Substitua estes resultados no passo 1 para determinar a variação da entropia do universo: $\Delta S_u = \Delta S_{400} + \Delta S_{300}$
$\Delta S_u = -0{,}250\text{ J/K} + 0{,}250\text{ J/K} = \boxed{0{,}000\text{ J/K}}$

CHECAGEM A variação da entropia do universo é positiva, como exigido pela segunda lei da termodinâmica.

INDO ALÉM Suponha que uma máquina comum, não-reversível, retire 100 J do reservatório quente. Como seu rendimento deve ser menor do que o da máquina de Carnot, ela realizará um trabalho menor e liberará mais calor para o reservatório frio. Então, o aumento da entropia do reservatório frio será maior do que a diminuição da entropia do reservatório quente, e a variação da entropia do universo será positiva.

Exemplo 19-11 O Diagrama *ST* — *Conceitual*

Como a entropia é uma função de estado, os processos termodinâmicos podem ser representados por diagramas *ST*, *SV* ou *SP*, além dos diagramas *PV* que utilizamos até agora. Esboce o ciclo de Carnot em um diagrama *ST*.

SITUAÇÃO O ciclo de Carnot consiste, na seqüência, em uma expansão isotérmica reversível, de uma expansão adiabática reversível, de uma compressão isotérmica reversível e, finalmente, de uma compressão adiabática reversível. Durante os processos isotérmicos, calor é absorvido ou liberado de maneira reversível e, portanto, *S* aumenta ou diminui, mas *T* permanece constante. Durante os processos adiabáticos, a temperatura varia mas, como $\Delta Q_{rev} = 0$, *S* é constante.

SOLUÇÃO

1. Durante a expansão isotérmica reversível (1 até 2, na Figura 19-11*a*), calor é absorvido de maneira reversível, logo *S* aumenta e *T* permanece constante:

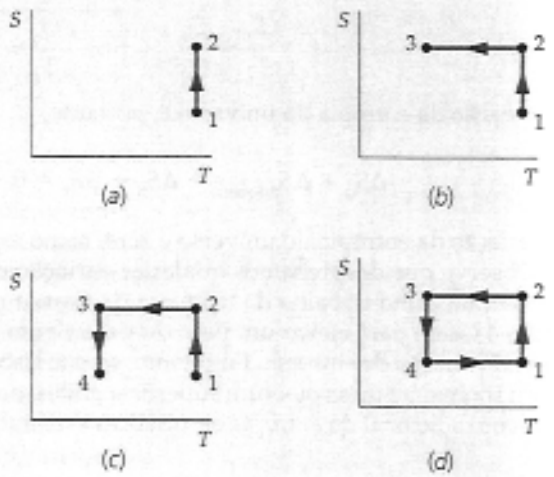


FIGURA 19-11 Um diagrama *S versus T* para um ciclo de Carnot usando um gás ideal.

2. Durante a expansão adiabática reversível (2 até 3, na Figura 19-11*b*), S permanece constante enquanto T diminui:
3. Durante a compressão isotérmica reversível (3 até 4, na Figura 19-11*c*), calor é liberado de maneira reversível, logo S diminui e T permanece constante:
4. Durante a compressão adiabática reversível (4 até 1, na Figura 19-11*d*), S permanece constante enquanto T aumenta:

CHECAGEM O diagrama S *versus* T é uma curva fechada, como esperado. Isto é esperado para um ciclo completo, pois tanto S quanto T são funções de estado.

INDO ALÉM O ciclo de Carnot é um retângulo em um diagrama S *versus* T.

19-6 ENTROPIA E A DISPONIBILIDADE DE ENERGIA

Quando ocorre um processo irreversível a energia é conservada, mas parte dela torna-se indisponível para a realização de trabalho e é "perdida". Considere um bloco caindo no chão. A variação da entropia do universo, para este processo, é mgh/T. Quando o bloco estava a uma altura h, sua energia potencial mgh poderia ter sido usada para realizar trabalho. Porém, depois da colisão inelástica do bloco com o chão, esta energia não estará mais totalmente disponível para a realização de trabalho aproveitável, porque ela terá se transformado em energia interna desordenada do bloco e de sua vizinhança.

A energia que se tornou indisponível (perdida) é igual a $mgh = T\,\Delta S_u$. Este é um resultado geral:

> Durante um processo irreversível, uma quantidade de energia igual a $T\,\Delta S_u$ torna-se indisponível para a realização de trabalho, onde T é a temperatura do reservatório mais frio disponível.

Por simplicidade, chamaremos a energia que se tornou indisponível para a realização de trabalho de "trabalho perdido":

$$W_{\text{perdido}} = T\,\Delta S_u \qquad 19\text{-}22$$

Exemplo 19-12 Uma Caixa Deslizando Revisitada

Suponha que a caixa mostrada nas Figuras 19-9*a* e 19-9*b* tenha 2,4 kg de massa e deslize com uma rapidez $v = 3{,}0$ m/s antes de colidir com uma parede fixa e parar. A temperatura T de caixa, mesa e vizinhança é 293 K e não varia apreciavelmente enquanto a caixa atinge o repouso. Determine a variação da entropia do universo.

SITUAÇÃO A energia mecânica inicial da caixa, $\frac{1}{2}Mv^2$, é convertida em energia interna do sistema caixa–parede–vizinhança. A variação da entropia é equivalente à que ocorreria se uma quantidade de calor $Q = \frac{1}{2}Mv^2$ fosse absorvida, de maneira reversível, pelo sistema caixa–parede.

SOLUÇÃO

1. A variação da entropia do universo é Q/T:

$$\Delta S_u = \frac{Q}{T} = \frac{\frac{1}{2}Mv^2}{T} = \frac{\frac{1}{2}(2{,}4\text{ kg})(3{,}0\text{ m/s})^2}{293\text{ K}}$$

$$\Delta S_u = \boxed{37\text{ mJ/K}}$$

CHECAGEM O resultado é maior do que zero, como é sempre o caso para um processo irreversível.

INDO ALÉM A energia é conservada, mas a energia $T\,\Delta S_u = \frac{1}{2}Mv^2$ não está mais disponível para a realização de trabalho.

Durante a expansão livre discutida anteriormente, a capacidade de realização de trabalho foi totalmente perdida. Naquele caso, a variação da entropia do universo foi de $nR \ln(V_2/V_1)$, de forma que o trabalho perdido foi de $nRT \ln(V_2/V_1)$. Esta é a quantidade de trabalho que poderia ter sido realizado se o gás tivesse sofrido uma expansão quase-estática e isotérmica de V_1 até V_2, como dado pela Equação 19-17.

Se todo o calor Q liberado por um reservatório quente é absorvido por um reservatório frio, a variação da entropia do universo é dada pela Equação 19-21 e o trabalho perdido é

$$W_{\text{perdido}} = T_f \Delta S_u = T_f\left(\frac{Q}{T_f} - \frac{Q}{T_q}\right) = Q\left(1 - \frac{T_f}{T_q}\right)$$

Podemos ver que este é exatamente o trabalho que poderia ter sido realizado por uma máquina de Carnot funcionando entre estes reservatórios, retirando calor Q do reservatório quente e realizando trabalho $W = \varepsilon_C Q$, onde $\varepsilon_C = 1 - T_f/T_q$.

19-7 ENTROPIA E PROBABILIDADE

A entropia, que é uma medida do grau de desordem de um sistema, está relacionada à probabilidade. Essencialmente, um estado mais ordenado tem uma probabilidade relativamente baixa, enquanto um estado menos ordenado tem uma probabilidade relativamente alta. Portanto, durante um processo irreversível o universo se desloca de um estado de probabilidade relativamente baixa para outro de probabilidade relativamente alta.

Vamos considerar uma expansão livre na qual um gás se expande de um volume inicial V_1 para um volume final $V_2 = 2V_1$. A variação da entropia do universo, para este processo, é dada pela Equação 19-19:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2$$

Por que este processo é irreversível? Por que o gás não se contrai, espontaneamente, de volta ao seu volume original? Tal contração não violaria a primeira lei da termodinâmica, já que não há variação de energia envolvida. A razão pela qual o gás não se contrai até o seu volume original é meramente porque uma tal contração é extremamente *improvável*.

Exemplo 19-13 A Probabilidade de uma Contração Livre

Considere um gás constituído por apenas 10 moléculas que ocupam um cubo. Qual é a probabilidade de que todas as 10 moléculas estejam na metade esquerda do cubo, em um dado instante?

SITUAÇÃO A probabilidade de que qualquer uma das moléculas esteja na metade esquerda do recipiente, em determinado instante, é $\frac{1}{2}$. Usando esta informação, podemos calcular a probabilidade de que todas as 10 moléculas estejam, em determinado instante, na metade esquerda.

SOLUÇÃO

1. A probabilidade de que qualquer uma das moléculas esteja na metade esquerda é a mesma para que ela esteja na metade direita:

   A probabilidade de que uma dada molécula esteja na metade esquerda do recipiente, em determinado instante, é $\frac{1}{2}$.

2. A probabilidade de que as moléculas 1 e 2 estejam ambas na metade esquerda (em determinado instante) é a probabilidade de que a molécula 1 esteja na metade esquerda vezes a probabilidade de que a molécula 2 esteja na metade esquerda:

   A probabilidade de que duas determinadas moléculas estejam, ambas, na metade esquerda (em determinado instante) é $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. A probabilidade é a mesma para que as moléculas 1 e 2 estejam ambas na metade esquerda, ambas na metade direita, para que a molécula 1 esteja na metade esquerda e a molécula 2 esteja na metade direita, e para que a molécula 2 esteja na metade esquerda e a molécula 1 esteja na metade direita. A probabilidade para qualquer uma destas opções é $\frac{1}{4}$.

3. A probabilidade de que as moléculas 1, 2 e 3 estejam todas na metade esquerda, em determinado instante, é igual à probabilidade de que as moléculas 1 e 2 estejam, ambas, na metade esquerda vezes a probabilidade de que a molécula 3 esteja na metade esquerda:

   A probabilidade de que três determinadas moléculas estejam na metade esquerda (em determinado instante) é $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$.

4. Continuando com esta linha de raciocínio para determinar a probabilidade de que todas as 10 moléculas estejam na metade esquerda, obtemos:

   A probabilidade de que todas as 10 moléculas estejam na metade esquerda (em determinado instante) é $\boxed{\left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{1}{1024}}$

CHECAGEM Sabemos, intuitivamente, que a probabilidade de que todas as 10 moléculas estejam no lado esquerdo em um dado instante é muito pequena. Ela é a mesma para que uma moeda lançada caia com a cara para cima 10 vezes em seqüência.

Apesar de a probabilidade de encontrar todas as 10 moléculas do Exemplo 19-13 em um dos lados do recipiente ser pequena, não ficaríamos completamente surpresos ao ver isto acontecer. Se olhássemos o gás uma vez a cada segundo, poderíamos esperar ver isto acontecer uma vez a cada 1024 segundos, ou aproximadamente uma vez a cada 17 minutos. Se começamos com as 10 moléculas distribuídas aleatoriamente e, depois, encontramos todas elas na metade esquerda do volume original, a entropia do universo terá *diminuído* de $nR \ln 2$. Entretanto, este decréscimo é extremamente pequeno porque o número n de moles correspondente a 10 moléculas é apenas cerca de 10^{-23}. Além disso, isto violaria o enunciado da segunda lei da termodinâmica para a entropia que afirma que, para qualquer processo, a entropia do universo nunca diminui. Assim, se desejamos aplicar a segunda lei da termodinâmica a sistemas microscópicos como o constituído por um pequeno número de moléculas, devemos considerar a segunda lei como um enunciado *probabilístico*.

Podemos relacionar a probabilidade de um gás contrair-se espontaneamente para um volume menor com a variação da sua entropia. Se o volume original é V_1, a probabilidade p de encontrar N moléculas em um volume menor V_2 é

$$p = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

Tomando o logaritmo natural dos dois lados desta equação, obtemos

$$\ln p = N \ln \frac{V_2}{V_1} = nN_A \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19\text{-}23$$

onde n é o número de moles e N_A é o número de Avogadro. A variação da entropia do gás é

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 19\text{-}24$$

Substituindo $n \ln(V_2/V_1)$ na Equação 19-24, vemos que

$$\Delta S = \frac{R}{N_A} \ln p = k \ln p \qquad 19\text{-}25$$

onde $k = R/N_A$ é a constante de Boltzmann.

Pode ser intrigante aprender que processos irreversíveis, tais como a contração espontânea de um gás ou a transferência espontânea de calor de um corpo frio para um corpo quente, não são impossíveis — eles são apenas improváveis. Como acabamos de ver, há uma probabilidade razoável de que um processo irreversível ocorra em um sistema constituído por um número muito pequeno de moléculas; entretanto, *a própria termodinâmica é aplicável apenas a sistemas macroscópicos*, isto é, a sistemas que têm um número muito grande de moléculas. Imagine a tentativa de se medir a pressão de um gás constituído por apenas 10 moléculas. A pressão variaria muito, dependendo de se nenhuma molécula, 2 moléculas ou 10 moléculas estivessem colidindo contra a parede do recipiente no instante da medida. As variáveis macroscópicas de pressão e temperatura não são aplicáveis a um sistema microscópico com apenas 10 moléculas.

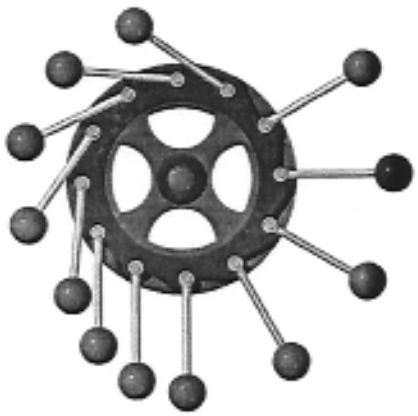
Quando aumentamos o número de moléculas de um sistema, a probabilidade de ocorrência de um processo para o qual a entropia do universo diminua decai dramaticamente. Por exemplo, se tivermos 50 moléculas em um recipiente, a probabilidade de que todas elas estejam na metade esquerda do recipiente é $(\frac{1}{2})^{50} \approx 10^{-15}$. Assim, se olharmos o gás uma vez a cada segundo, poderemos esperar ver todas as 50 moléculas na metade esquerda do volume aproximadamente uma vez a cada 10^{15} segundos, ou uma vez a cada 36 milhões de anos! Para 1 mol (6×10^{23} moléculas), a probabilidade de que todas ocupem uma metade do volume é extremamente pequena, essencialmente zero. Para sistemas macroscópicos, então, a probabilidade de um processo resultar em um decréscimo da entropia do universo é tão extremamente pequena que a distinção entre improvável e impossível deixa de ter significado.

Física em Foco

A Perpétua Batalha sobre o Movimento Perpétuo

Algumas pessoas sonham obter trabalho de graça. Máquinas com movimento perpétuo, que realizem trabalho efetivo sem consumo de energia, ou que sejam completamente eficientes, são o foco desses sonhos. O movimento perpétuo não pode funcionar. Os físicos classificam as máquinas de movimento perpétuo em duas categorias, dependendo de qual lei da termodinâmica elas violam.

As máquinas da primeira categoria violam a primeira lei da termodinâmica — elas criariam energia do nada ou criariam mais energia do que usam. As primeiras tentativas conhecidas de movimento perpétuo envolveram o movimento rotatório e a gravidade. Uma roda desbalanceada possuía bastões articulados que poderiam, supostamente, fazer a roda girar perpetuamente em um dos sentidos. Outro projeto, criado por Leonardo da Vinci, envolvia uma roda d'água que alimentava, simultaneamente, um moinho e uma bomba que bombeava a água até uma altura suficiente para alimentar a própria roda.* Nenhuma destas tentativas levou em consideração a energia necessária para mover os bastões articulados com relação à roda maior, ou a energia perdida em girar a própria roda d'água.



A roda apenas parece estar desequilibrada. Entretanto, observe que há mais bolas à esquerda do eixo do que à direita. Um cálculo do centro de massa mostrará que ele se encontra diretamente abaixo do eixo. (Reduzir o número de bolas para quatro torna este cálculo relativamente simples.)

Mais tarde, o empuxo e o movimento rotatório foram parte de tentativas populares de alcançar o movimento perpétuo.† Projetos com rodas e esteiras, baseados no empuxo, incluíam reservatórios de ar, correntes e mangueiras conectadas.‡ Nenhum desses projetos levou em consideração o trabalho necessário para encher os reservatórios de ar, nem o trabalho necessário para mover os pesos internos.

As máquinas da segunda categoria violam a segunda lei da termodinâmica. Essas máquinas não se propõem a criar energia. Elas são máquinas movidas a calor ou a vapor, com rendimento impossível. Uma dessas máquinas mais famosas foi o Zeromotor, proposto por John Gamgee em 1880 para acionar hélices de navios.§ O Zeromotor era um motor de amônia especialmente projetado. Como a amônia ferve a uma temperatura próxima de 0°C, amônia líquida seria injetada em um cilindro com um pistão. A amônia se expandiria e empurraria o pistão. A ação de empurrar o pistão resfriaria a amônia o suficiente para que ela se condensasse, se expandisse novamente e repetisse todo o ciclo sem absorver ou liberar calor. Isto contradiz diretamente o trabalho de Carnot. O Zeromotor de Gamgee não funcionou, é claro. Nem qualquer uma das outras máquinas baseadas na violação da segunda lei da termodinâmica. O vapor nunca se condensa e a máquina térmica nunca completa um único ciclo completo.

A Academia Francesa de Ciências proclamou que insistir na procura do movimento perpétuo era uma perda de tempo quando decidiu, em 1775, não mais considerar patentes de máquinas de movimento perpétuo.° Em 1856, os escritórios de patentes americano e britânico já não recomendavam a submissão de patentes de máquinas de movimento perpétuo.§ Entretanto, algumas pessoas ainda querem trabalho de graça. É possível encontrar alegações recentes de máquinas que criam mais energia do que usam.¶ Também é possível encontrar cientistas frustrados com mais uma patente recusada** pelo escritório americano de patentes.†† A batalha perpétua sobre o movimento perpétuo se intensifica, mas os físicos são agora capazes de explicar por que ele não é possível.

* Leonardo3, "Pompe Meccaniche e a Moto Perpetuo," *Codex Atlanticus*, Milan: Leonardo3 srl, 2005.
† "Austin's Perpetual Motion," *Scientific American*, Mar. 27, 1847, Vol. 2, No. 27, 209.
‡ Diamond, David, "Gravity-Actuated Fluid Displacement Power Generator," United States Patent 3,934,964, Jan. 27, 1976.
§ Park, Robert, *Voodoo Science*. Oxford: Oxford University Press, 2000, 129–130.
° Ward, James, *Naturalism and Agnosticism, Vol I*. London: Black, 1906.
§ "Patent Correspondence," *Scientific American*, Sep. 1856, Vol. 20, No. 1, 343.
¶ Wine, Byron, "Energy Information." http://byronw.www1host.com/as of July, 2006.
** Voss, David, "'New Physics' Finds a Haven at the Patent Office," *Science*, May 21, 1999, Vol. 284, No. 5418, 1252–1254.
†† Collins, G. P., "There's No Stopping Them," *Scientific American*, Oct. 22, 2002, 41.

Resumo

A segunda lei da termodinâmica é uma lei fundamental da natureza.

	TÓPICO	EQUAÇÕES RELEVANTES E OBSERVAÇÕES
1.	**Rendimento de uma Máquina Térmica**	Se a máquina absorve Q_q de um reservatório quente, realiza trabalho W e libera calor Q_f para um reservatório frio, seu rendimento é $$\varepsilon = \frac{W}{Q_q} = \frac{Q_q - Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} \quad (19\text{-}2)$$
2.	**Coeficiente de Desempenho de um Refrigerador**	$$CD = \frac{Q_f}{W} \quad (19\text{-}3)$$
3.	**Coeficiente de Desempenho de uma Bomba Térmica**	$$CD_{BT} = \frac{Q_q}{W} \quad (19\text{-}8)$$
4.	**Enunciados Equivalentes da Segunda Lei da Termodinâmica**	
	O enunciado de Kelvin	Nenhum sistema pode absorver calor de um único reservatório e convertê-lo inteiramente em trabalho sem que resultem outras variações do sistema e do ambiente que o cerca.
	O enunciado para máquinas térmicas	É impossível para uma máquina térmica, operando em um ciclo, produzir como *único efeito* o de retirar calor de um único reservatório e realizar uma quantidade equivalente de trabalho.
	O enunciado de Clausius	Um processo cujo único resultado efetivo seja o de retirar calor de um reservatório frio e liberar a mesma quantidade de calor para um reservatório quente é impossível.
	O enunciado para refrigeradores	É impossível para um refrigerador, operando em um ciclo, produzir como *único efeito* o de retirar calor de um corpo frio e liberar a mesma quantidade de calor para um corpo quente.
	O enunciado para a entropia	A entropia do universo (sistema mais vizinhança) nunca pode diminuir.
5.	**Condições para um Processo Reversível**	1. Nenhuma energia mecânica é transformada em energia térmica interna pelo atrito, por forças viscosas ou por outras forças dissipadoras. 2. Energia é transferida na forma de calor apenas entre corpos com uma diferença infinitesimal de temperatura. 3. O processo deve ser quase-estático para que o sistema esteja sempre em (ou infinitesimalmente próximo de) um estado de equilíbrio.
6.	**Máquina de Carnot**	Uma máquina de Carnot é uma máquina reversível que trabalha entre dois reservatórios térmicos. Ela opera em um ciclo de Carnot, que consiste em:
	Ciclo de Carnot	1. Uma absorção quase-estática e isotérmica de calor de um reservatório quente 2. Uma expansão quase-estática e adiabática para uma temperatura menor 3. Uma liberação quase-estática e isotérmica de calor para um reservatório frio 4. Uma compressão quase-estática e adiabática de volta ao estado original
	Rendimento de Carnot	$$\varepsilon_C = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad (19\text{-}6)$$
7.	**Temperatura Termodinâmica**	A razão entre as temperaturas termodinâmicas de dois reservatórios é definida como a razão entre o calor liberado e o calor absorvido por uma máquina de Carnot operando entre os reservatórios: $$\frac{T_f}{T_q} = \frac{Q_f}{Q_q} \quad (19\text{-}7)$$ Além disso, o ponto triplo da água tem uma temperatura termodinâmica de 273,16 K.

TÓPICO	EQUAÇÕES RELEVANTES E OBSERVAÇÕES
8. Entropia	A entropia é uma medida da desordem de um sistema. A diferença de entropia entre dois estados próximos é dada por $$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$ 19-12 onde dQ_{rev} é o calor absorvido durante um processo reversível que leva o sistema de um estado para o outro. A variação da entropia de um sistema pode ser positiva ou negativa.
Entropia e perda da capacidade de realizar trabalho	Durante um processo irreversível, a entropia do universo S_u aumenta e uma quantidade de energia $$W_{perdido} = T\,\Delta S_u$$ 19-22 torna-se indisponível para a realização de trabalho.
Entropia e probabilidade	A entropia está relacionada à probabilidade. Um sistema altamente ordenado é pouco provável e tem baixa entropia. Um sistema isolado tende para um estado de maior probabilidade, menor ordem e maior entropia.

Resposta da Checagem Conceitual

19-1 Não. O desenvolvimento de um organismo vivo acontece à custa de um grande aumento de desordem em algum outro lugar. Boa parte desta desordem pode ser rastreada até o Sol, onde reações nucleares geram um aumento da desordem e, portanto, um aumento da entropia.

Respostas dos Problemas Práticos

19-1 (*a*) 52,5 J, (*b*) 97,5 J
19-2 250 kJ
19-3 (*a*) 40%, (*b*) 80 kJ
19-4 30%
19-5 $\Delta S = 1{,}31$ kJ/K

Problemas

Em alguns problemas, você recebe mais dados do que necessita; em alguns outros, você deve acrescentar dados de seus conhecimentos gerais, fontes externas ou estimativas bem fundamentadas.

Interprete como significativos todos os algarismos de valores numéricos que possuem zeros em seqüência sem vírgulas decimais.

• Um só conceito, um só passo, relativamente simples
•• Nível intermediário, pode requerer síntese de conceitos
••• Desafiante, para estudantes avançados
Problemas consecutivos sombreados são problemas pareados.

PROBLEMAS CONCEITUAIS

1 • **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA** Motores modernos de automóveis a gasolina possuem rendimento de cerca de 25%. Qual é, aproximadamente, a porcentagem de calor de combustão não usada para o trabalho, mas liberada como calor? (*a*) 25%, (*b*) 50%, (*c*) 75%, (*d*) 100%, (*e*) os dados fornecidos não são suficientes para responder.

2 • Se uma máquina térmica realiza 100 kJ de trabalho a cada ciclo, enquanto libera 400 kJ de calor, qual é o seu rendimento? (*a*) 20%, (*b*) 25%, (*c*) 80%, (*d*) 400%, (*e*) os dados fornecidos não são suficientes para responder.

3 • Se o calor absorvido por uma máquina térmica é de 600 kJ a cada ciclo, e ela libera 480 kJ de calor em cada ciclo, qual é o seu rendimento? (*a*) 20%, (*b*) 80%, (*c*) 100%, (*d*) os dados fornecidos não são suficientes para responder.

4 • Explique o que distingue um refrigerador de uma "bomba térmica".

5 • O CD de um aparelho de ar condicionado é matematicamente idêntico ao de um refrigerador, isto é, $CD_{AC} = CD_{ref} = Q_f/W$. Entretanto, o CD de uma bomba térmica é definido de forma diferente, como $CD_{BT} = Q_q/W$. Explique claramente *por que* os dois CDs são definidos de maneira diferente. *Dica: Pense no uso a que se destinam os três diferentes aparelhos.*

6 • Explique por que você não pode refrigerar sua cozinha deixando a porta do refrigerador aberta em um dia quente. (Por que ligar um aparelho de ar condicionado em uma sala resfria a sala, mas abrir um refrigerador não resfria?)

7 • **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA** Por que os projetistas de plantas de energia a vapor tentam aumentar o máximo possível a temperatura do vapor?

8 • Para aumentar o rendimento de uma máquina de Carnot, você deve (*a*) diminuir a temperatura do reservatório quente, (*b*) aumentar a temperatura do reservatório frio, (*c*) aumentar a temperatura do reservatório quente, (*d*) mudar a razão entre o volume máximo e o volume mínimo.

9 •• Explique por que a seguinte afirmativa é verdadeira: Para aumentar o rendimento de uma máquina de Carnot você deve aumentar o máximo possível a diferença entre as duas temperaturas de operação; mas, para aumentar o rendimento de um ciclo de um *refrigerador* de Carnot, você deve diminuir o máximo possível a diferença entre as duas temperaturas de operação.

10 •• Uma máquina de Carnot opera entre um reservatório frio,

a 27°C, e um reservatório quente, a 127°C. Seu rendimento é (*a*) 21%, (*b*) 25%, (*c*) 75%, (*d*) 79%.

11 •• A máquina de Carnot do Problema 10 funciona no sentido inverso, como um refrigerador. Seu CD é (*a*) 0,33, (*b*) 1,3, (*c*) 3,0, (*d*) 4,7.

12 •• Em um dia úmido, vapor d'água se condensa sobre uma superfície fria. Durante a condensação, a entropia da água (*a*) aumenta, (*b*) permanece constante, (*c*) diminui, (*d*) pode diminuir ou permanecer constante. Explique sua resposta.

13 •• Um gás ideal é levado, de maneira reversível, de um estado inicial P_i, V_i, T_i, para um estado final P_f, V_f, T_f. Dois caminhos possíveis são (A) uma expansão isotérmica seguida de uma compressão adiabática, e (B) uma compressão adiabática seguida de uma expansão isotérmica. Para estes dois caminhos, (*a*) $\Delta E_{\text{int A}} > \Delta E_{\text{int B}}$, (*b*) $\Delta S_A > \Delta S_B$, (*c*) $\Delta S_A < \Delta S_B$, (*d*) nenhuma das anteriores.

14 •• A Figura 19-12 mostra um ciclo termodinâmico para um gás ideal em um diagrama *ST*. Identifique este ciclo e esboce-o em um diagrama *PV*.

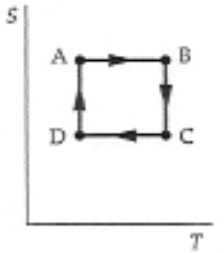


FIGURA 19-12 Problemas 14 e 72

15 •• A Figura 19-13 mostra um ciclo termodinâmico para um gás ideal em um diagrama *SV*. Identifique o tipo de máquina representada por este diagrama.

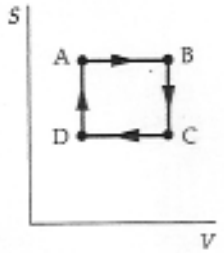


FIGURA 19-13 Problema 15

16 •• Esboce um diagrama *ST* para o ciclo Otto. (O ciclo Otto é discutido na Seção 19-1.)

17 •• Esboce um diagrama *SV* para o ciclo de Carnot com um gás ideal.

18 •• Esboce um diagrama *SV* para o ciclo Otto. (O ciclo Otto é discutido na Seção 19-1.)

19 •• A Figura 19-14 mostra um ciclo termodinâmico, para um gás ideal, em um diagrama *SP*. Faça um esboço deste ciclo em um diagrama *PV*.

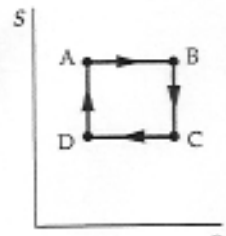


FIGURA 19-14 Problema 19

20 •• RICO EM CONTEXTO Numa bela tarde, a mãe de um de seus amigos entra no quarto dele e encontra aquela bagunça. Ela pergunta ao seu amigo como que o quarto chegou aquele estado, e ele responde: "Bem, é o destino natural de qualquer sistema fechado degenerar para níveis cada vez maiores de entropia. É isso aí, Mãe." A resposta dela é clara: "De qualquer forma, é melhor você arrumar seu quarto." Seu amigo responde: "Mas isto não é possível. Isto violaria a segunda lei da termodinâmica." Critique a resposta do seu amigo. A mãe dele está correta, ao mandá-lo arrumar o quarto, ou a arrumação é realmente impossível?

ESTIMATIVA E APROXIMAÇÃO

21 • Estime a variação do CD do seu *freezer* elétrico, quando ele é removido da cozinha para sua nova localização no porão, que está 8°C mais frio do que a cozinha.

22 •• Estime a probabilidade de que todas as moléculas de seu quarto estejam localizadas dentro do armário (aberto), que ocupa aproximadamente 10% do volume total do quarto.

23 •• Estime o rendimento máximo de um motor de automóvel que tenha uma razão de compressão de 8,0:1,0. Suponha que a máquina opere no ciclo Otto e que $\gamma = 1{,}4$. (O ciclo Otto é discutido na Seção 19-1.)

24 •• RICO EM CONTEXTO Você está trabalhando, durante o verão, como vendedor de eletrodomésticos. Um dia, sua professora de física vem à sua loja para comprar um novo refrigerador. Desejando comprar o refrigerador mais eficiente possível, ela lhe pergunta sobre os rendimentos dos modelos disponíveis. Ela decide retornar no outro dia, para comprar o refrigerador mais eficiente. Para realizar a venda, você precisa fornecer a ela as seguintes estimativas: (*a*) o maior CD possível para um refrigerador doméstico, e (*b*) a maior taxa possível de liberação de calor pelo interior do refrigerador, se ele consome uma potência elétrica de 600 W. Estime estas quantidades.

25 •• A temperatura média da superfície do Sol é de aproximadamente 5400 K e a temperatura média da superfície da Terra é de aproximadamente 290 K. A constante solar (a intensidade da luz solar que atinge a atmosfera terrestre) é de aproximadamente 1,37 kW/m². (*a*) Estime a potência total da luz solar que chega à Terra. (*b*) Estime a taxa efetiva na qual a entropia da Terra está aumentando, em razão desta radiação solar.

26 ••• Uma caixa de 1,0 L contém *N* moléculas de um gás ideal, e as posições das moléculas são observadas 100 vezes por segundo. Calcule o tempo médio que deve decorrer antes que se possa observar todas as *N* moléculas na metade esquerda da caixa, se *N* é igual a (*a*) 10, (*b*) 100, (*c*) 1000 e (*d*) 1,0 mol. (*e*) O melhor vácuo que se conseguiu até hoje tem pressões de cerca de 10^{-12} torr. Se uma câmara de vácuo tem o mesmo volume que a caixa, quanto tempo um físico teria que esperar para ver todas as moléculas na câmara de vácuo ocupando apenas sua metade esquerda? Compare com a vida média esperada do universo, que é de aproximadamente 10^{10} anos.

MÁQUINAS TÉRMICAS E REFRIGERADORES

27 • Uma máquina térmica, com 20 por cento de rendimento, realiza 0,100 kJ de trabalho em cada ciclo. (*a*) Quanto calor é absorvido do reservatório quente, a cada ciclo? (*b*) Quanto calor é liberado para o reservatório frio, a cada ciclo?

28 • Uma máquina térmica absorve 0,400 kJ de calor e realiza 0,120 kJ de trabalho em cada ciclo. (*a*) Qual é o rendimento da máquina? (*b*) Quanto calor é liberado para o reservatório frio, a cada ciclo?

29 • Uma máquina térmica absorve 100 J de calor do reservatório quente e libera 60 J de calor para o reservatório frio, em cada

ciclo. (*a*) Qual é o seu rendimento? (*b*) Se cada ciclo leva 0,50 s, determine a potência da máquina.

30 • Um refrigerador absorve 5,0 kJ de calor de um reservatório frio e libera 8,0 kJ para um reservatório quente. (*a*) Determine o coeficiente de desempenho do refrigerador. (*b*) O refrigerador é reversível. Se ele funcionar ao contrário, como uma máquina térmica entre os mesmos dois reservatórios, qual será o seu rendimento?

31 •• A substância de trabalho de uma máquina térmica é 1,00 mol de um gás monoatômico ideal. O ciclo inicia a $P_1 = 1{,}00$ atm e $V_1 = 24{,}6$ L. O gás é aquecido a volume constante até $P_2 = 2{,}00$ atm. Depois, ele se expande, à pressão constante, até 49,2 L. O gás é, então, resfriado a volume constante até sua pressão atingir, novamente, 1,00 atm. Ele é, depois, comprimido à pressão constante até seu estado original. Todas as etapas são quase-estáticas e reversíveis. (*a*) Mostre este ciclo em um diagrama *PV*. Para cada etapa do ciclo, determine o trabalho realizado pelo gás, o calor absorvido pelo gás e a variação da energia interna do gás. (*b*) Determine o rendimento do ciclo.

32 •• A substância de trabalho de uma máquina é 1,00 mol de um gás ideal diatômico. A máquina opera em um ciclo que consiste em três etapas: (1) uma expansão adiabática de um volume inicial de 10,0 L para uma pressão de 1,00 atm e um volume de 20,0 L, (2) uma compressão, à pressão constante, até seu volume original de 10,0 L, e (3) aquecimento, a volume constante, até sua pressão original. Determine o rendimento deste ciclo.

33 •• Uma máquina, usando 1,00 mol de um gás ideal, inicialmente em um volume de 24,6 L e a uma temperatura de 400 K, realiza um ciclo que consiste em quatro etapas: (1) uma expansão isotérmica à temperatura de 400 K, até o dobro de seu volume inicial, (2) um resfriamento, a volume constante, até a temperatura de 300 K, (3) uma compressão isotérmica até seu volume original, e (4) um aquecimento, a volume constante, até sua temperatura original de 400 K. Considere $C_v = 21{,}0$ J/K. Esboce o ciclo em um diagrama *PV* e determine o seu rendimento.

34 •• A Figura 19-15 mostra o ciclo seguido por 1,00 mol de um gás monoatômico ideal com um volume inicial $V_1 = 25{,}0$ L. Todos os processos são quase-estáticos. Determine (*a*) a temperatura de cada estado numerado do ciclo, (*b*) o calor transferido em cada etapa do ciclo e (*c*) o rendimento do ciclo.

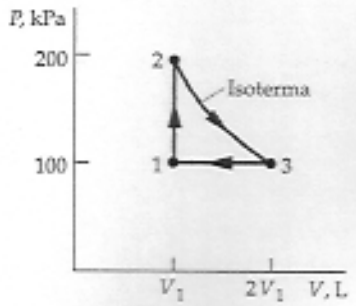


FIGURA 19-15 Problema 34

35 •• Um gás diatômico ideal segue o ciclo mostrado na Figura 19-16. A temperatura do estado 1 é 200 K. Determine (*a*) as temperaturas dos outros três estados numerados do ciclo e (*b*) o rendimento do ciclo.

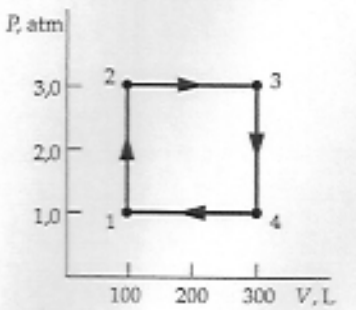


FIGURA 19-16 Problema 35

36 ••• APLICAÇÃO EM ENGENHARIA Recentemente, um antigo projeto de máquina térmica, conhecida como a *máquina de Stirling*, foi anunciado como uma maneira de se produzir potência a partir da energia solar. O ciclo de uma máquina de Stirling é o seguinte: (1) compressão isotérmica do gás, (2) aquecimento do gás a volume constante, (3) expansão isotérmica do gás e (4) resfriamento do gás a volume constante. (*a*) Esboce os diagramas *PV* e *ST* para o ciclo de Stirling. (*b*) Determine a variação da entropia do gás, em cada etapa do ciclo, e mostre que a soma dessas variações de entropia é igual a zero.

37 ••• APLICAÇÃO BIOLÓGICA "Até onde sabemos, a Natureza nunca desenvolveu uma máquina térmica" — Steven Vogel, *Dispositivos da Vida* (*Life's Devices*, Princeton University Press, 1988). (*a*) Calcule o rendimento de uma máquina térmica operando entre a temperatura do corpo (98,6°F) e uma temperatura externa típica (70°F), e compare-o com o rendimento do corpo humano ao converter energia química em trabalho (aproximadamente 20 por cento). Esta comparação entre os rendimentos contradiz a segunda lei da termodinâmica? (*b*) A partir do resultado da Parte (*a*), e de um conhecimento geral sobre as condições nas quais a maioria dos organismos de sangue quente existe, dê uma razão pela qual nenhum desses organismos desenvolveu uma máquina térmica para aumentar sua energia interna.

38 ••• APLICAÇÃO EM ENGENHARIA O *ciclo diesel*, mostrado na Figura 19-17, representa, aproximadamente, o comportamento de um motor diesel. O processo *ab* é uma compressão adiabática, o processo *bc* é uma expansão à pressão constante, o processo *cd* é uma expansão adiabática e o processo *da* é um resfriamento a volume constante. Determine o rendimento deste ciclo, em termos dos volumes V_a, V_b e V_c.

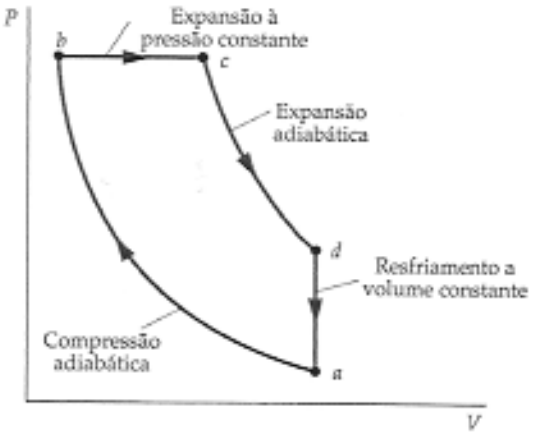


FIGURA 19-17 Problema 38

SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

39 •• Um refrigerador retira 500 J de calor de um reservatório frio e libera 800 J para um reservatório quente. Suponha falso o enunciado para máquinas térmicas da segunda lei da termodinâmica e mostre como uma máquina perfeita, trabalhando junto com este refrigerador, pode violar o enunciado para refrigeradores da segunda lei da termodinâmica.

40 •• Se duas curvas que representam processos adiabáticos quase-estáticos pudessem se interceptar em um diagrama *PV*, um ciclo poderia ser completado através de um caminho isotérmico entre as duas curvas adiabáticas, como mostrado na Figura 19-18. Mostre que tal ciclo viola a segunda lei da termodinâmica.

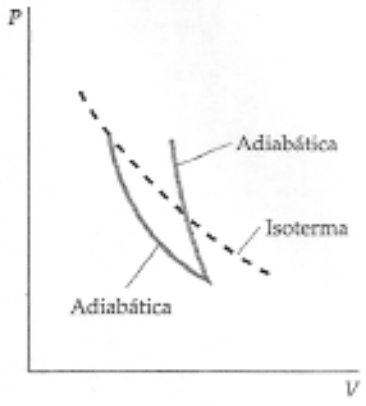


FIGURA 19-18
Problema 40

CICLOS DE CARNOT

41 • Uma máquina de Carnot trabalha entre dois reservatórios de calor a temperaturas $T_q = 300$ K e $T_f = 200$ K. (*a*) Qual é o seu rendimento? (*b*) Se ela absorve 100 J de calor do reservatório quente a cada ciclo, quanto trabalho ela realiza, em cada ciclo? (*c*) Quanto calor ela libera, em cada ciclo? (*d*) Qual é o CD desta máquina, quando ela trabalha como um refrigerador entre os mesmos dois reservatórios?

42 • Uma máquina absorve 250 J de calor de um reservatório a 300 K e libera 200 J de calor para um reservatório a 200 K, a cada ciclo. (*a*) Qual é o seu rendimento? (*b*) Quanto trabalho adicional, por ciclo, poderia ser feito se a máquina fosse reversível?

43 •• Uma máquina reversível, trabalhando entre dois reservatórios a temperaturas T_q e T_f, tem um rendimento de 30 por cento. Trabalhando como uma máquina térmica, ela libera 140 J de calor para o reservatório frio a cada ciclo. Uma segunda máquina, trabalhando entre os mesmos dois reservatórios, também libera 140 J para o reservatório frio, a cada ciclo. Mostre que, se a segunda máquina tem um rendimento maior do que 30 por cento, as duas máquinas, trabalhando juntas, violam o enunciado da segunda lei para máquinas térmicas.

44 •• Uma máquina reversível, trabalhando entre dois reservatórios a temperaturas T_q e T_f, tem um rendimento de 20 por cento. Trabalhando como uma máquina térmica, ela libera 100 J de calor para o reservatório frio, a cada ciclo. Uma segunda máquina, trabalhando entre os mesmos dois reservatórios, também libera 100 J a cada ciclo. Mostre que, se o rendimento da segunda máquina é maior do que 20 por cento, as duas máquinas trabalhando juntas violam o enunciado da segunda lei para refrigeradores.

45 •• Uma máquina de Carnot trabalha entre dois reservatórios de calor como um refrigerador. Durante cada ciclo, 100 J de calor são absorvidos do reservatório frio e 150 J de calor são liberados para o reservatório quente. (*a*) Qual é o rendimento da máquina de Carnot, quando ela trabalha como uma máquina térmica entre os mesmos dois reservatórios? (*b*) Mostre que nenhuma outra máquina, trabalhando como um refrigerador entre os mesmos dois reservatórios, pode ter um CD maior do que 2,00.

46 •• Uma máquina de Carnot trabalha entre dois reservatórios de calor com temperaturas $T_q = 300$ K e $T_f = 77{,}0$ K. (*a*) Qual é o seu rendimento? (*b*) Se ela absorve 100 J de calor do reservatório quente a cada ciclo, quanto trabalho ela realiza? (*c*) Quanto calor ela libera para o reservatório de baixa temperatura, a cada ciclo? (*d*) Qual é o coeficiente de desempenho desta máquina, quando ela trabalha como um refrigerador entre os dois reservatórios?

47 •• No ciclo mostrado na Figura 19-19, 1,00 mol de um gás ideal diatômico está inicialmente a uma pressão de 1,00 atm e a uma temperatura de 0,0°C. O gás é aquecido a volume constante até $T_2 = 150$°C e é, então, expandido adiabaticamente até que a pressão seja, novamente, de 1,00 atm. Ele é, depois, comprimido à pressão constante de volta ao seu estado original. Determine (*a*) a temperatura depois da expansão adiabática, (*b*) o calor absorvido ou liberado pelo sistema durante cada etapa, (*c*) o rendimento deste ciclo e (*d*) o rendimento de um ciclo de Carnot operando entre os extremos de temperatura deste ciclo.

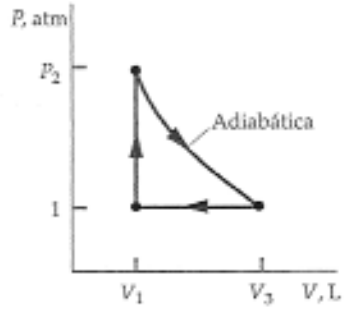


FIGURA 19-19
Problema 47

48 •• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Você faz parte de uma equipe que está completando um projeto de engenharia mecânica. Sua equipe constrói uma máquina térmica que utiliza vapor superaquecido a 270°C e libera do cilindro vapor condensado a 50,0°C. Vocês mediram o rendimento da máquina e encontraram 30,0 por cento. (*a*) Como este rendimento se compara com o máximo rendimento possível para sua máquina? (*b*) Se a potência útil de saída da máquina é igual a 200 kW, quanto calor a máquina libera para a vizinhança em 1,00 h?

*BOMBAS TÉRMICAS

49 • **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Como engenheiro, você está projetando uma bomba térmica capaz de liberar calor, para uma casa, a uma taxa de 20 kW. A casa está localizada onde, no inverno, a temperatura média externa é de −10°C. A temperatura do ar no reservatório dentro da casa deve ser de 40°C. (*a*) Qual é o maior CD possível para uma bomba térmica operando entre estas temperaturas? (*b*) Qual é a menor potência necessária para o motor elétrico que alimenta a bomba térmica? (*c*) Na verdade, o CD da bomba térmica será de apenas 60 por cento do valor ideal. Qual é a menor potência necessária para o motor elétrico, quando o CD é 60 por cento do valor ideal?

50 • A potência de um refrigerador é de 370 W. (*a*) Qual é a maior quantidade de calor que ele pode absorver do compartimento de alimentos em 1,00 min, se a temperatura do compartimento é 0,0°C e o calor é liberado para uma sala a 20,0°C? (*b*) Se o CD do refrigerador é 70 por cento do de um refrigerador reversível, quanto calor ele pode absorver do compartimento de alimentos em 1,00 min, nestas condições?

51 •• A potência de um refrigerador é de 370 W. (*a*) Qual é a maior quantidade de calor que ele pode absorver do compartimento de alimentos em 1,00 min, se a temperatura do compartimento é 0,0°C e ele libera calor para uma sala a 35°C? (*b*) Se o CD do refrigerador é 70 por cento do de uma bomba reversível, quanto calor ele pode absorver do compartimento de alimentos em 1,00 min? O CD do refrigerador é maior quando a temperatura da sala é de 35°C ou de 20°C? Explique.

52 ••• **RICO EM CONTEXTO** Você está instalando uma bomba térmica cujo CD é a metade do CD de uma bomba térmica reversível. Você planeja usar a bomba nas noites geladas de inverno, para aumentar a temperatura do ar em seu quarto. As dimensões de seu quarto são 5,00 m × 3,50 m × 2,50 m. A temperatura do ar deve aumentar de 63°F para 68°F. A temperatura externa é 35°F e a temperatura do reservatório de ar do quarto é 112°F. Se o consumo elétrico da bomba é de 750 W, por quanto tempo você terá que esperar para que o ar de seu quarto aqueça, se o calor específico do ar vale 1,005 kJ/(kg · °C)? Suponha que você tenha boas cortinas e bom isolamento

nas paredes, de maneira a poder desprezar a liberação de calor através de janelas, paredes, teto e chão. Suponha, também, que a capacidade térmica de chão, teto, paredes e mobília seja desprezível.

VARIAÇÕES DE ENTROPIA

53 • Você deixa, inadvertidamente, uma panela de água fervendo no fogão. Você retorna no exato instante em que a última gota é convertida em vapor. A panela tinha, inicialmente, 1,00 L de água fervendo. Qual é a variação da entropia da água, associada à variação de seu estado de líquido para gasoso?

54 • Qual é a variação da entropia de 1,00 mol de água líquida, a 0,0°C ao se transformar em gelo a 0,0°C?

55 •• Considere o congelamento de 50,0 g de água colocada no congelador de um refrigerador. Suponha as paredes do congelador mantidas a −10°C. A água, inicialmente líquida a 0,0°C, é congelada e resfriada até −10°C. Mostre que, mesmo que a entropia da água diminua, a entropia total do universo aumenta.

56 • Neste problema, 2,00 moles de um gás ideal a 400 K expandem, quase-estática e isotermicamente, de um volume inicial de 40,0 L para um volume final de 80,0 L. (*a*) Qual é a variação da entropia do gás? (*b*) Qual é a variação da entropia do universo para este processo?

57 •• Um sistema completa um ciclo que consiste em seis etapas quase-estáticas, realizando um trabalho total de 100 J. Durante a etapa 1 o sistema absorve 300 J de calor de um reservatório a 300 K, durante a etapa 3 o sistema absorve 200 J de calor de um reservatório a 400 K e durante a etapa 5 ele absorve calor de um reservatório à temperatura T_5. (Durante as etapas 2, 4 e 6 o sistema sofre processos adiabáticos nos quais a temperatura do sistema passa da temperatura de um dos reservatórios para a do seguinte.) (*a*) Qual é a variação da entropia do sistema para o ciclo completo? (*b*) Se o ciclo é reversível, qual é a temperatura T_5?

58 •• Neste problema, 2,00 moles de um gás têm, inicialmente, uma temperatura de 400 K e um volume de 40,0 L. O gás sofre uma expansão livre adiabática até o dobro de seu volume inicial. Quais são (*a*) a variação da entropia do gás e (*b*) a variação da entropia do universo?

59 •• Um bloco de 200 kg de gelo, a 0,0°C, é colocado em um grande lago. A temperatura do lago é levemente superior a 0,0°C e o gelo se funde lentamente. (*a*) Qual é a variação da entropia do gelo? (*b*) Qual é a variação da entropia do lago? (*c*) Qual é a variação da entropia do universo (gelo mais lago)?

60 •• Um pedaço de gelo de 100 g, a 0,0°C, é colocado em um calorímetro isolado de capacidade térmica desprezível, contendo 100 g de água a 100°C. (*a*) Qual é a temperatura final da água, depois de atingido o equilíbrio térmico? (*b*) Determine a variação da entropia do universo para este processo.

61 •• Um bloco de 1,00 kg de cobre, a 100°C, é colocado em um calorímetro isolado de capacidade calorífica desprezível, contendo 4,00 L de água líquida a 0,0°C. Determine a variação da entropia (*a*) do bloco de cobre, (*b*) da água e (*c*) do universo.

62 •• Se um pedaço de 2,00 kg de chumbo, a 100°C, é largado em um lago a 10°C, determine a variação da entropia do universo.

ENTROPIA E TRABALHO PERDIDO

63 •• Um reservatório, a 300 K, absorve 500 J de calor de um segundo reservatório a 400 K. (*a*) Qual é a variação da entropia do universo e (*b*) quanto trabalho é perdido durante o processo?

64 •• Neste problema, 1,00 mol de um gás ideal, a 300 K, sofre uma expansão livre adiabática de $V_1 = 12{,}3$ L para $V_2 = 24{,}6$ L. Ele é, então, comprimido isotermicamente e de maneira reversível de volta ao seu estado original. (*a*) Qual é a variação da entropia do universo para o ciclo completo? (*b*) Quanto trabalho é perdido neste ciclo? (*c*) Mostre que o trabalho perdido é $T\Delta S_u$.

PROBLEMAS GERAIS

65 • Uma máquina térmica, com 200 W de saída, tem um rendimento de 30 por cento. Ela opera a 10,0 ciclos/s. (*a*) Quanto trabalho é realizado pela máquina, durante cada ciclo? (*b*) Quanto calor é absorvido do reservatório quente e quanto é liberado para o reservatório frio, durante cada ciclo?

66 • Durante cada ciclo, uma máquina térmica operando entre dois reservatórios absorve 150 J do reservatório a 100°C e libera 125 J para o reservatório a 20°C. (*a*) Qual é o rendimento desta máquina? (*b*) Qual é a razão entre este rendimento e o de uma máquina de Carnot operando entre os mesmos reservatórios? (Esta razão é chamada de *rendimento da segunda lei*.)

67 • Uma máquina absorve 200 kJ de calor, a cada ciclo, de um reservatório a 500 K e libera calor para um reservatório a 200 K. O rendimento da máquina é 85 por cento do rendimento da máquina de Carnot trabalhando entre os mesmos reservatórios. (*a*) Qual é o rendimento desta máquina? (*b*) Quanto trabalho é realizado a cada ciclo? (*c*) Quanto calor é liberado para o reservatório de baixa temperatura, em cada ciclo?

68 • Estime a variação da entropia do universo associada a um mergulhador olímpico saltando na água a partir de uma plataforma de 10 m de altura.

69 • Para manter a temperatura no interior de uma casa em 20°C, o consumo de energia elétrica dos aquecedores é de 30,0 kW em um dia em que a temperatura externa é de −7°C. A que taxa esta casa contribui para o aumento da entropia do universo?

70 •• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA** Uma planta nuclear gera 1,00 GW de potência. Nesta planta, sódio líquido circula entre o núcleo do reator e um trocador de calor imerso no vapor superaquecido que alimenta a turbina. O sódio líquido retira calor do núcleo e libera calor para o vapor superaquecido. A temperatura do vapor superaquecido é de 500 K. Calor é rejeitado para um rio, cuja água corre a 25°C. (*a*) Qual é o máximo rendimento que esta planta pode ter? (*b*) Quanto calor é rejeitado para o rio, a cada segundo? (*c*) Quanto calor deve ser liberado pelo núcleo, para fornecer 1,00 GW de potência elétrica? (*d*) Suponha que novas leis ambientais foram aprovadas para preservar espécies animais raras do rio. Como conseqüência, a planta está proibida de aquecer o rio em mais de 0,50°C. Qual é o fluxo mínimo que a água do rio deverá ter?

71 •• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA, RICO EM CONTEXTO** Um inventor o procura para explicar sua nova invenção. Trata-se de uma nova máquina térmica usando vapor d'água como substância de trabalho. Ele alega que o vapor d'água absorve calor a 100°C, realiza trabalho a uma taxa de 125 W e libera calor para o ar a uma taxa de apenas 25,0 W, quando a temperatura do ar é 25°C. (*a*) Explique a ele por que ele não pode estar correto. (*b*) Depois de uma análise cuidadosa dos dados fornecidos, você conclui que ele cometeu um erro na medida do calor liberado. Qual é a taxa mínima de exaustão de calor que faria você pensar em acreditar nele?

72 •• O ciclo representado na Figura 19-12 (junto ao Problema 19-14) é para 1,00 mol de um gás monoatômico ideal. As temperaturas nos pontos A e B são 300 e 750 K, respectivamente. Qual é o rendimento do processo cíclico ABCDA?

73 •• (*a*) Qual, destes dois processos, desperdiça a maior quantidade de trabalho? (1) Um bloco que se move com 0,50 J de energia cinética sendo levado ao repouso pelo atrito cinético, quando a temperatura ambiente é de 300 K, ou (2) um reservatório a 400 K liberando 1,00 kJ de calor para um reservatório a 300 K? Explique sua escolha. *Dica: Quanto do 1,00 kJ de calor seria convertido em trabalho por*

um processo cíclico ideal? (*b*) Qual é a variação da entropia do universo para cada processo?

74 •• Hélio, um gás monoatômico, tem inicialmente uma pressão de 16 atm, um volume de 1,0 L e uma temperatura de 600 K. Ele sofre uma expansão quase-estática à temperatura constante, até que seu volume seja 4,0 L e, então, é comprimido quase-estaticamente, à pressão constante, até que seu volume e temperatura sejam tais que uma compressão adiabática quase-estática o reconduz ao seu estado original. (*a*) Esboce este ciclo em um diagrama *PV*. (*b*) Determine o volume e a temperatura depois da compressão a pressão constante. (*c*) Determine o trabalho realizado durante cada etapa do ciclo. (*d*) Determine o rendimento do ciclo.

75 •• Uma máquina térmica, que realiza o trabalho de encher um balão à pressão de 1,00 atm, absorve 4,00 kJ de um reservatório a 120°C. O volume do balão aumenta em 4,00 L e calor é liberado para um reservatório à temperatura T_f, onde $T_f < 120$°C. Se o rendimento da máquina térmica é 50 por cento do rendimento da máquina de Carnot trabalhando entre estes mesmos dois reservatórios, determine a temperatura T_f.

76 •• Mostre que o coeficiente de desempenho de uma máquina de Carnot funcionando como refrigerador está relacionado ao rendimento de uma máquina de Carnot operando entre as mesmas duas temperaturas por $\varepsilon_C \times CD_C = T_f/T_q$.

77 •• Um congelador tem uma temperatura $T_f = -23$°C. O ar na cozinha está a uma temperatura $T_q = 27$°C. O congelador não está perfeitamente isolado e há fuga de calor pelas paredes a uma taxa de 50 W. Determine a potência do motor que é necessária para manter a temperatura do congelador.

78 •• Em uma máquina térmica, 2,00 moles de um gás diatômico são conduzidos pelo ciclo ABCA, como mostrado na Figura 19-20. (O diagrama *PV* não está desenhado em escala.) Em A, a pressão e a temperatura são 5,00 atm e 600 K. O volume em B é o dobro do volume em A. O segmento BC é uma expansão adiabática e o segmento CA é uma compressão isotérmica. (*a*) Qual é o volume do gás em A? (*b*) Quais são o volume e a temperatura do gás em B? (*c*) Qual é a temperatura do gás em C? (*d*) Qual é o volume do gás em C? (*e*) Quanto trabalho é realizado pelo gás em cada um dos três segmentos do ciclo? (*f*) Quanto calor é absorvido ou liberado pelo gás em cada segmento do ciclo?

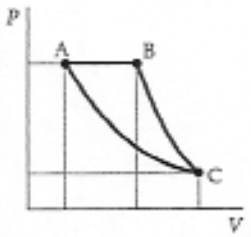


FIGURA 19-20 Problemas 78 e 80

79 •• Em uma máquina térmica, 2,00 moles de um gás diatômico percorrem o ciclo ABCDA mostrado na Figura 19-21. (O diagrama *PV* não está desenhado em escala.) O segmento AB representa uma expansão isotérmica e o segmento BC é uma expansão adiabática. A pressão e a temperatura em A são 5,00 atm e 600 K. O volume em B é o dobro do volume em A. A pressão em D é 1,00 atm. (*a*) Qual é a pressão em B? (*b*) Qual é a temperatura em C? (*c*) Determine o trabalho total realizado pelo gás em um ciclo.

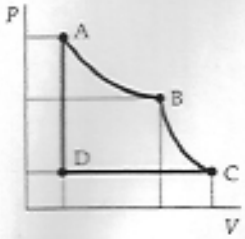


FIGURA 19-21 Problemas 79 e 81

80 •• Em uma máquina térmica, 2,00 moles de um gás monoatômico percorrem o ciclo ABCA mostrado na Figura 19-20. (O diagrama *PV* não está desenhado em escala.) Em A, a pressão e a temperatura são 5,00 atm e 600 K. O volume em B é o dobro do volume em A. O segmento BC é uma expansão adiabática e o segmento CA é uma compressão isotérmica. (*a*) Qual é o volume do gás em A? (*b*) Quais são o volume e a temperatura do gás em B? (*c*) Qual é a temperatura do gás em C? (*d*) Qual é o volume do gás em C? (*e*) Quanto trabalho é realizado pelo gás em cada um dos três segmentos do ciclo? (*f*) Quanto calor é absorvido pelo gás em cada segmento do ciclo?

81 •• Em uma máquina térmica, 2,00 moles de um gás monoatômico percorrem o ciclo ABCDA mostrado na Figura 19-21. (O diagrama *PV* não está desenhado em escala.) O segmento AB representa uma expansão isotérmica e o segmento BC é uma expansão adiabática. A pressão e a temperatura em A são 5,00 atm e 600 K. O volume em B é o dobro do volume em A. A pressão em D é 1,00 atm. (*a*) Qual é a pressão em B? (*b*) Qual é a temperatura em C? (*c*) Determine o trabalho total realizado pelo gás em um ciclo.

82 •• Compare o rendimento do ciclo de Otto com o rendimento do ciclo de Carnot operando entre as mesmas temperaturas máxima e mínima. (O ciclo de Otto é discutido na Seção 19-1.)

83 ••• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA** Um ciclo prático comum, freqüentemente usado em refrigeração, é o *ciclo de Brayton*, que envolve (1) uma compressão adiabática, (2) uma expansão isobárica (pressão constante), (3) uma expansão adiabática e (4) uma compressão isobárica de volta ao estado original. Suponha que o sistema comece a compressão adiabática a uma temperatura T_1 e sofra transições para as temperaturas T_2, T_3 e T_4 após cada etapa do ciclo. (*a*) Esboce este ciclo em um diagrama *PV*. (*b*) Mostre que o rendimento do ciclo completo é dado por $\varepsilon = 1 - (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2)$. (*c*) Mostre que este rendimento pode ser escrito como $\varepsilon = 1 - r^{(1-\gamma)/\gamma}$, onde r é a razão de pressões P_{alta}/P_{baixa} (a razão entre as pressões máxima e mínima no ciclo).

84 ••• **APLICAÇÃO EM ENGENHARIA** Considere a máquina do ciclo de Brayton (Problema 83) funcionando ao contrário, como refrigerador, em sua cozinha. Neste caso, o ciclo inicia à temperatura T_1 e expande à pressão constante até a temperatura T_4. O gás é, então, comprimido adiabaticamente até que sua temperatura seja T_3. Depois, ele é comprimido à pressão constante até atingir a temperatura T_2. Finalmente, ele se expande adiabaticamente até retornar ao estado original à temperatura T_1. (*a*) Esboce este ciclo em um diagrama *PV*. (*b*) Mostre que o coeficiente de desempenho é

$$CD_B = \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2 - T_4 + T_1)}$$

(*c*) Suponha seu "refrigerador em ciclo de Brayton" funcionando da seguinte maneira. O cilindro contendo o refrigerante (um gás monoatômico) tem um volume e uma pressão iniciais de 60 mL e 1,0 atm. Depois da expansão à pressão constante, o volume e a temperatura são 75 mL e −25°C. A razão de pressões $r = P_{alta}/P_{baixa}$ para o ciclo é 5,0. Qual é o coeficiente de desempenho do seu refrigerador? (*d*) Para absorver calor do compartimento de alimentos a uma taxa de 120 W, qual é a taxa na qual deve ser fornecida energia elétrica para o motor do refrigerador? (*e*) Supondo que o motor do refrigerador funcione efetivamente apenas 4,0 h por dia, quanto ele acrescenta à sua conta mensal de energia elétrica? Suponha 15 centavos por kWh de energia elétrica e 30 dias por mês.

85 •• Usando $\Delta S = C_v \ln(T_2/T_1) - nR \ln(V_2/V_1)$ (Equação 19-16) para a variação da entropia de um gás ideal, mostre explicitamente que a variação da entropia é zero para uma expansão adiabática quase-estática do estado (V_1, T_1) para o estado (V_2, T_2).

86 ••• (*a*) Mostre que, se o enunciado da segunda lei da termodinâmica para refrigeradores não fosse verdadeiro, então a entropia do universo poderia diminuir. (*b*) Mostre que, se o enunciado da segunda lei da termodinâmica para máquinas térmicas não fosse verdadeiro, então a entropia do universo poderia diminuir. (*c*) Um outro enunciado da segunda lei é que a entropia do universo não pode diminuir. Você acaba de provar que este enunciado é equivalente aos enunciados para refrigeradores e para máquinas térmicas.

87 ••• Sejam duas máquinas térmicas conectadas em série, de tal forma que o calor liberado pela primeira máquina seja absorvido pela segunda, como mostrado na Figura 19-22. Os rendimentos das máquinas são ε_1 e ε_2, respectivamente. Mostre que o rendimento da combinação é dado por $\varepsilon_{res} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1\varepsilon_2$.

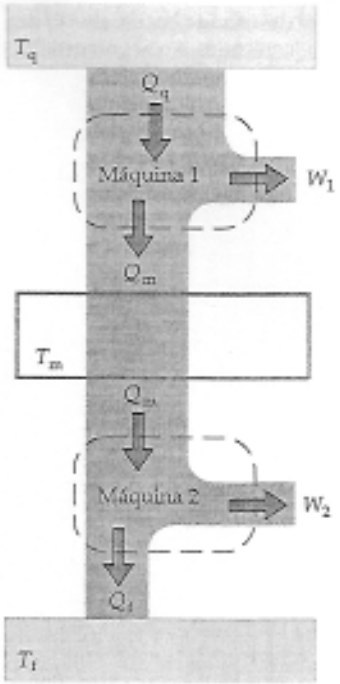


FIGURA 19-22 Problemas 87 e 88

88 ••• Sejam duas máquinas térmicas conectadas em série, de tal forma que o calor liberado pela primeira máquina é absorvido pela segunda, como mostrado na Figura 19-22. Suponha que cada máquina seja uma máquina térmica ideal e reversível. A Máquina 1 opera entre as temperaturas T_q e T_m e a Máquina 2 opera entre T_m e T_f, com $T_q > T_m > T_f$. Mostre que o rendimento resultante da combinação é dado por $\varepsilon_{res} = 1 - (T_f/T_q)$. (Observe que este resultado significa que as duas máquinas térmicas, operando "em série", são equivalentes a uma máquina térmica reversível operando entre o reservatório mais quente e o reservatório mais frio.)

89 ••• O matemático e filósofo inglês Bertrand Russell (1872–1970) disse uma vez que, se um milhão de macacos recebessem um milhão de máquinas de escrever e digitassem aleatoriamente por um milhão de anos, eles poderiam produzir toda a obra de Shakespeare. Vamos nos limitar ao seguinte fragmento da obra de Shakespeare (*Júlio César* III:ii):

Friends, Romans, countrymen! Lend me your ears.
I come to bury Caesar, not to praise him.
The evil that men do lives on after them,
The good is oft interred with the bones.
So let it be with Caesar.
The noble Brutus hath told you that Caesar was ambitious,
And, if so, it were a grievous fault,
And grievously hath Caesar answered it…

(Concidadãos, romanos, bons amigos! Concedei-me atenção.
Eu vim para sepultar César, não para louvá-lo.
Aos homens sobrevive o mal que fazem,
Mas o bem geralmente é enterrado com os ossos.
Então, assim seja com César.
O nobre Bruto vos disse que César era ambicioso,
Se ele o foi, realmente, grave falta foi esta a sua,
E César gravemente a expiou…)

Mesmo para este pequeno fragmento, levaria um tempo muito maior do que um milhão de anos! Qual é o fator aproximado de erro para a estimativa de Russel? Faça as hipóteses que achar razoáveis. (Você pode, até mesmo, considerar que os macacos sejam imortais.)