

Introdução às leis da termodinâmica

Esmerindo Bernardes^{1,*}

¹*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil*
(Dated: 26 de Outubro de 2016)

As leis básicas da termodinâmica são introduzidas usando um gás ideal como fluido termodinâmico para uma máquina térmica: o sentido do fluxo de energia térmica (calor) e a definição de temperatura absoluta, a conservação da energia total e a definição de energia interna, gerência dos processos que podem ocorrer e a definição de entropia. Discute-se também a definição microscópica de temperatura, a definição de trabalho mecânico, as definições de capacidades térmicas e as propriedades de uma transformação adiabática.

CONTEÚDO

I. Introdução	1
II. Gás ideal	2
II.1. Exercícios	4
III. Máquinas térmicas	5
III.1. Exercícios	9
IV. Apêndices	10

I. INTRODUÇÃO

A Termodinâmica estabelece leis que controlam o comportamento de variáveis macroscópicas como temperatura, volume, pressão, energia interna, entropia, entalpia, entre outras, e regula as transformações entre vários tipos de energia através dos mecanismos trabalho (relacionado à energia mecânica) e calor (relacionado à energia térmica). Basicamente, há três leis:

1. Lei zero: se dois corpos estiverem separadamente em equilíbrio térmico com um terceiro, então estes dois corpos estarão em equilíbrio térmico entre si. Ela diz respeito ao equilíbrio térmico e envolve uma variável termodinâmica, a temperatura (T), e o mecanismo (de troca de energia) calor (Q).
2. Primeira lei: a energia total num processo termodinâmico é conservada. Ela diz respeito aos diversos tipos de conversão de energia, sem impor qualquer restrição. Envolve uma variável termodinâmica, a energia interna (U), e dois mecanismos de troca de energia, calor (Q) e trabalho (W).
3. Segunda lei: regula os processos termodinâmicos que podem ocorrer e envolve uma variável termodinâmica, a entropia (S). A segunda lei pode ser enunciada de várias formas. Por exemplo, a entropia (do universo) sempre aumenta, ou então, uma máquina térmica não pode ter um rendimento 100%, ou ainda, a temperatura zero absoluto nunca pode ser atingida.

Os atomistas pregavam que calor era uma manifestação do movimento molecular. Até o Séc. XIV, calor era visto como uma substância material (invisível) que se conservava. Criaram uma unidade para medir calor: caloria (cal). Uma caloria era a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um grama de água de 14.5 graus Celcius a 15.5 graus Celcius. Foi Joule no Séc. XIX quem realizou experimentos controlados para mostrar que calor é uma forma de energia. Ele mostrou, nos mais diversos experimentos que fez, que a razão entre calor e trabalho mecânico era sempre igual a 4.188 J (Joules), ou seja, 1 cal=4.188 J. Esta descoberta, conhecida como “equivalente mecânico do calor”, é um exemplo importante de unificação de dois conceitos até então considerados distintos: calor e trabalho mecânico. Por isto a unidade de energia recebeu o nome de Joule (J). Em um destes experimentos, Joule engenhosamente projetou o movimento de pás no interior de um recipiente perfeitamente isolado contendo água. Este movimento era produzido pela queda de dois pesos, externamente posicionados ao recipiente isolado. Agitando a água com as pás, Joule mediu a quantidade de calor cedida, $\Delta Q = mc\Delta T$. A queda gravitacional dos pesos forneceu a energia ΔW pelo mecanismo de trabalho mecânico. Joule verificou que $\Delta Q/\Delta W = 4.188$, sempre.

Hoje entendemos que calor não é uma substância que pode ser adquirida ou cedida por um corpo. Calor é um mecanismo de transferência de energia, geralmente envolvendo uma diferença de temperatura e uma modificação na energia interna. Por outro lado, calor é também a quantidade de energia transferida neste processo. Entretanto é incorreto dizer que calor é energia. Calor é o análogo de trabalho (mecânico). Trabalho também é um mecanismo de troca de energia, geralmente envolvendo movimento mecânico. Não dizemos que um corpo possui trabalho. Ocorre que trabalho também é a quantidade de energia trocada nestes processos mecânicos.

Veremos mais adiante que energia interna está diretamente ligada à temperatura. É correto dizer que um corpo possui energia interna, assim como possui volume e temperatura. É por isso que energia interna é uma variável termodinâmica que define um estado, juntamente com pressão, volume, temperatura, e entropia. Calor e trabalho não são variáveis termodinâmicas que definem um estado. A primeira lei impõe que a troca de energia pelo mecanismo de calor deva ser igual à troca de energia pelo mecanismo de trabalho mais a variação da energia interna. Naturalmente, é a primeira lei que nos possibilita a construção de máquinas térmicas, onde trabalho mecânico é produzido pelo calor. A segunda lei regula a

* sousa@ifsc.usp.br

eficiência destas máquinas térmicas. Veremos que a entropia nos dá uma medida da quantidade de energia que fica indisponível para a realização de trabalho numa máquina térmica. Usaremos aqui uma máquina térmica para estudarmos as leis da termodinâmica, principalmente a segunda lei.

Temperatura pode ser definida mecanicamente. Como veremos, ela é uma medida da energia cinética média das moléculas de uma dada substância (em equilíbrio térmico). A temperatura determina o fluxo de energia pelo mecanismo de calor: a energia sempre flui da região a uma temperatura mais alta para uma região a uma temperatura mais baixa. É importante mencionar que existe um limite inferior para temperatura (o zero absoluto). Uma temperatura abaixo do zero absoluto viola a segunda lei. Este limite inferior para a temperatura deve ser colocado lado a lado com o limite superior para velocidades, dado pela velocidade da luz.

Nas seções seguintes, discutiremos a primeira e a segunda lei em mais detalhes. Usaremos uma máquina térmica como laboratório para estes estudos. Como fluido termodinâmico para estas máquinas térmicas, usaremos um gás ideal. As propriedades básicas de um gás ideal serão apresentadas na Seção II. Apresentaremos também nesta mesma seção a definição de temperatura absoluta e a definição mecânica de temperatura (teorema da equipartição). A primeira e segunda lei serão discutidas na Seção III através de máquinas térmicas. Apresentaremos a máquina térmica de Carnot (a máquina térmica de maior rendimento possível) e o protótipo de uma máquina real.

II. GÁS IDEAL

Gás ideal. Um gás ideal é um gás rarefeito, a baixa pressão. Isto garante que suas moléculas interagem apenas quando colidem. É necessário pelo menos três variáveis termodinâmicas para caracterizar um gás ideal: volume (V), pressão (P) e temperatura (T). Mediremos volume geralmente em litros ($1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$) e pressão em atmosferas ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$). A temperatura, como veremos adiante, será medida exclusivamente em graus Kelvin (K). Hoje sabemos, após muitos experimentos, que estas três variáveis estão interligadas pela equação dos gases ideais,

$$PV = nRT, \quad (1)$$

onde n é o número de moles (a massa de n moles é $m = nM$, onde M é a massa molecular) e $R = N_A k_B = 8.315 \text{ J/mol K}$ é a constante universal dos gases ideais (ou $R = 0.08206 \text{ L atm/mol K}$). $k_B = 1.3808 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann e $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro (o número de moléculas em n moles é $N = nN_A$).

Vale ressaltar que a Eq. (1) é resultado da observação experimental, assim como a segunda lei de Newton para o movimento translacional. Uma equação envolvendo variáveis termodinâmicas, como a Eq. (1), é denominada de equação de estado.

Temperatura absoluta. Um termômetro de gás a volume constante é um equipamento consistindo de um recipiente contendo um gás ideal ligado a um manômetro que permite

ler a pressão do gás e ao mesmo tempo manter o volume do gás constante [veja a Figura 1(a)]. Colocando o recipiente com o gás numa região onde a temperatura é controlada, podemos relacionar pressão e temperatura pela equação dos gases ideais (volume constante). Fazendo a temperatura variar, a Eq. (1) nos diz que a pressão varia linearmente com a temperatura. De fato isto é observado para qualquer gás ideal. Na prática, esta variação da temperatura não nos permite chegar muito perto da pressão nula. No entanto, extrapolando as retas observadas no gráfico $P \times T$, para qualquer gás ideal, todas coincidem no ponto $T = -273.15^\circ\text{C}$, conforme ilustrado na Figura 1(b). Este resultado surpreendente significa um limite inferior para temperaturas. Desta forma podemos definir uma nova escala de temperatura tal que o zero desta corresponda a -273.15°C ,

$$T_K = T_C + 273.15, \quad (2)$$

onde T_C é a temperatura na escala Celsius e T_K é a temperatura na escala Kelvin. A Eq. (2) é a definição de temperatura absoluta.

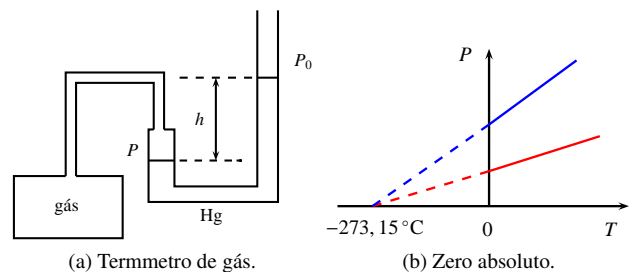


Figura 1. (a) Termômetro de gás a volume constante, controlado pela posição do manômetro. A pressão do gás é $P = P_0 + \rho gh$. (b) Extrapolação da reta $P \times T$ de gases ideais para pressão nula.

Teorema da equipartição. Podemos interpretar temperatura como uma manifestação macroscópica do movimento molecular e ao mesmo tempo definir outra variável termodinâmica, a energia interna. Considere N moléculas de um gás ideal contidas num volume V . Por comodidade, suponha que o recipiente tenha a forma de uma caixa retangular. Admitiremos que o meio onde o gás está é homogêneo e isotrópico, ou seja, cada molécula pode se movimentar em cada direção com igual probabilidade. Assim, é razoável supor que metade das moléculas se movimentam em um sentido e a outra metade se movimentam no sentido oposto numa dada direção. Por comodidade, vamos nos concentrar no movimento na direção do eixo X . Como temos muitas moléculas (da ordem do número de Avogadro), vamos trabalhar com uma velocidade média, v_x . Considere um pequeno volume de área transversal A e altura $v_x \Delta t$ que irá se chocar com a parede lateral direita perpendicular ao eixo X . Assim, o número N_x de moléculas neste pequeno volume que irão colidir com esta parede lateral do recipiente será

$$N_x = \frac{N}{2V} v_x \Delta t A \quad (3)$$

Note que usamos $N/2$ (metade do total das moléculas) para representar matematicamente o fato de que as moléculas podem igualmente se movimentarem nos dois sentidos do eixo

X. Supondo uma colisão elástica com a parede, a variação de momentum linear por molécula é $2mv_x$, onde m é a massa de uma molécula. As outras componentes do vetor velocidade não variam durante a colisão com a parede perpendicular ao eixo X, e não irão exercer uma força nesta parede. Portanto a variação total do momentum linear devido ao choque com aquela parede é

$$\Delta p_x = N_x 2mv_x = \frac{N}{V} mv_x^2 \Delta t A. \quad (4)$$

De acordo com a segunda lei de Newton, a força resultante nesta parede devido a esse choque é dada pela taxa de variação do momentum linear no tempo,

$$F_x = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{N}{V} mv_x^2 A. \quad (5)$$

Pressão é definida mecanicamente como a razão entre o módulo da força perpendicular a uma dada superfície e sua área,

$$P = \frac{F_x}{A} = \frac{N}{V} mv_x^2 = 2 \frac{N}{V} \frac{1}{2} mv_x^2. \quad (6)$$

Note a presença da energia cinética média por molécula ($mv_x^2/2$). Usando a equação de estado (1), podemos reescrever a equação acima na forma

$$PV = 2N \frac{1}{2} mv_x^2 = nRT = Nk_B T, \quad (7)$$

a qual implica em

$$\frac{1}{2} mv_x^2 = \frac{1}{2N} nRT = \frac{1}{2} k_B T. \quad (8)$$

Como esta energia cinética corresponde a um grau de liberdade, pois envolve apenas a componente da velocidade ao longo de uma das três direções independentes, este resultado está nos ensinando que para cada grau de liberdade a energia cinética média de uma molécula pode ser relacionada com a temperatura como em (8). Este resultado muito útil é denominado de teorema da equipartição de energia: “para cada grau de liberdade, temos uma energia interna de $k_B T/2$ por molécula ou $RT/2$ por mol.”

Energia interna. Note que o teorema da equipartição introduz uma variável termodinâmica nova, energia cinética média ou energia interna, e uma prescrição de como avaliá-la em termos da temperatura. Note também que temperatura, que é uma quantidade macroscópica, foi definida mecanicamente em termos de uma quantidade microscópica, a energia cinética média. Isto somente foi possível graças ao uso de conceitos estatísticos (a velocidade média das moléculas e a adoção de probabilidades iguais para o sentido de movimento de cada molécula). Naturalmente o teorema da equipartição, como uma previsão teórica, é verificado experimentalmente para qualquer gás ideal.

Se para cada grau de liberdade temos uma energia interna (energia cinética média) de $RT/2$ por mol, então podemos escrevê-la como

$$U = \alpha \frac{1}{2} nRT, \quad (9)$$

para um dado número de moles n e uma determinada quantidade α de graus de liberdade. Por exemplo, considerando um gás monoatômico, onde os átomos podem apenas transladar, considerando também que há apenas três direções independentes, portanto apenas três graus de liberdade ($\alpha = 3$), então a energia interna é

$$U = \frac{3}{2} nRT \text{ (monoatômico)}. \quad (10)$$

Para um gás poliatômico, além de transladar, as moléculas também podem rotacionar em três direções independentes. Além de rotacionar, os átomos numa molécula poliatômica também podem oscilar em torno de suas posições de equilíbrio. Cada uma destas vibrações conta como um grau de liberdade que irá contribuir com a energia interna. No entanto, se observa experimentalmente que a energia interna correspondente aos modos de vibração é alta o suficiente para quebrar as ligações químicas, ou seja, estes graus de liberdade vibracionais raramente contribuem para a energia interna em condições normais. Ainda mais, considerando moléculas poliatômicas lineares, a energia rotacional correspondente a uma rotação em torno do eixo molecular também é muito alta e não contribui para a energia interna. Como todas as moléculas diatômicas são lineares, sua energia interna mais baixa é formada pelo teorema da equipartição pela contribuição de cinco graus de liberdade (três translacionais e dois rotacionais),

$$U = \frac{5}{2} nRT \text{ (diatômico; sem vibração)}. \quad (11)$$

Caso o único modo vibracional de uma molécula diatômica é acionado, então sua energia interna aumenta para

$$U = \frac{7}{2} nRT \text{ (diatômico; com vibração)}. \quad (12)$$

O ar atmosférico é um bom exemplo de um gás ideal contendo praticamente apenas moléculas diatômicas, principalmente oxigênio e nitrogênio.

É importante ressaltar que a energia interna é uma função linear na temperatura e depende somente da temperatura, $U = U(T)$, ou seja, não depende de qualquer outra variável termodinâmica. Este resultado importante também foi verificado por Joule usando diversos gases ideais. Em geral, escrevemos a energia interna na forma

$$U = C_V T, \quad (13)$$

onde a constante C_V é a capacidade térmica a volume constante (que será definida na próxima seção). Assim como a Eq. (1), esta Eq. (13) é também uma equação de estado (relaciona duas variáveis termodinâmicas: energia interna e temperatura). Comparando a Eq. (13) com as Eqs. (10)–(12), temos $C_V = 3nR/2$ para um gás monoatômico, $C_V = 5nR/2$ para um gás diatômico sem vibração e $C_V = 7nR/2$ para um gás diatômico com vibração, respectivamente. No entanto, veremos na próxima seção uma forma mais eficiente de calcularmos capacidades térmicas.

A energia interna (13) merece um comentário. Apesar da Eq. (13) fornecer um valor nulo da energia interna em $T =$

0, isto não é verdade. Como o zero absoluto de temperatura é impossível de ser atingido, para não violar-mos a segunda lei da Termodinâmica, como veremos logo adiante, a energia interna somente pode assumir a forma linear na temperatura mostrada na Eq. (13) para $T > 0$. Rigorosamente, deveríamos escrever

$$U - U_0 = C_V T, \quad (14)$$

onde U_0 é uma constante (denominada de energia de ponto zero). Isto significa que podemos medir apenas variações da energia interna. Desta forma o teorema da equipartição deve ser re-enunciado na forma: para cada grau de liberdade, temos uma **variação** da energia interna de $k_B T/2$ por molécula ou $RT/2$ por mol.

Trabalho. Em geral um gás ideal está em um recipiente com uma parede móvel, como o êmbolo (tracejado) mostrado na Figura 2(a). Isto permite a transformação de energia térmica em movimento mecânico, o princípio de uma máquina térmica. Havendo movimento mecânico, há transferência de energia pelo mecanismo trabalho. Trabalho é definido pelo produto escalar entre força e deslocamento. Como mostrado na Figura 2(a), a força perpendicular à tampa do êmbolo (de área A) é causada pela pressão P , assim

$$dW = F dx = \frac{F}{A} Adx = P dV, \quad (15)$$

onde $dV = Adx$ é o volume infinitesimal formado pelo deslocamento infinitesimal dx do êmbolo (ou tampa móvel). O trabalho correspondente a um deslocamento finito da tampa móvel é

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (16)$$

onde V_1 é o volume inicial e V_2 é o volume final após o deslocamento da tampa. De acordo com a interpretação geométrica de integral, a Eq. (16) está nos dizendo que trabalho em um gás ideal é numericamente igual à área abaixo da curva $P \times V$ [veja a Figura 2(b)].

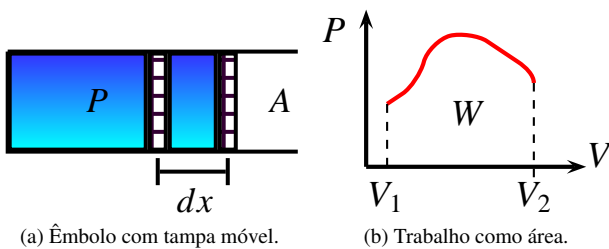


Figura 2. (a) Êmbolo com tampa móvel (êmbolo) de área A contendo um gás ideal a uma pressão P . (b) Trabalho mecânico é numericamente igual a área abaixo da curva $P \times V$.

Como exemplo, considere uma transformação termodinâmica onde a temperatura é mantida constante (transformação isotérmica). De acordo com a equação de estado (1), numa transformação isotérmica $PV = nRT = cte$,

assim a pressão varia com o inverso do volume ($P = cte/V$). Portanto, usando a prescrição (16), o trabalho envolvido nesta transformação é

$$\Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \quad (17)$$

II.1. Exercícios

Exercício 1

Um cilindro (de seção reta) contém 0.1 mol de um gás ideal nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) está em repouso (na vertical) em um piso horizontal. A região contendo este cilindro também se encontra nas condições normais de temperatura e pressão. Assuma que a gravidade local seja 9.8 m/s^2 . A tampa superior, de massa 1.4 kg, pode se movimentar sem atrito. Inicialmente, esta tampa móvel está sendo mantida a uma altura de 2.4 m. No momento que a tampa é solta do repouso, ela cai e pára, depois de algumas oscilações, quando o gás dentro do cilindro entra em equilíbrio térmico com o ar do lado de fora.

1. Determine a altura da coluna do gás após a queda da tampa.
2. Suponha que a tampa seja empurrada um pouquinho para baixo (em relação à sua posição de equilíbrio após a queda) e solta logo em seguida. Então se observa um movimento oscilatório da tampa. Determine a frequência destas oscilações. Assuma que a temperatura do gás permaneça constante durante estas oscilações.

Exercício 2

Use o teorema da equipartição para calcular as energias cinéticas (médias) e, conseqüentemente, as velocidades das moléculas dadas na Tabela I a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Suponha que estas moléculas estejam apenas executando o movimento de translação (tridimensional). Use $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ para a constante universal dos gases.

gás	O ₂	N ₂	H ₂
M (g/mol)	32.0	28.0	2.0

Tabela I. Massas moleculares (M) para três gases abundantes na atmosfera.

Exercício 3

Um mol de um gás ideal ocupa um volume de 25 L sob a pressão de 1 atm. A energia interna deste gás é 456 J. O gás é aquecido lentamente até atingir o seu estado final onde o volume é 75 L, a pressão é 3 atm e a energia interna é 912 J. Durante esta mudança de estado, a curva correspondente no diagrama PV é uma reta. Calcule o trabalho realizado e o calor absorvido pelo gás.

Exercício 4

Um mol de um gás ideal é aquecido lentamente da temperatura T_0 até $4T_0$ numa forma particular onde $T = aP^2$, com a sendo uma constante conhecida. Calcule o trabalho realizado pelo gás.

III. MÁQUINAS TÉRMICAS

Primeira lei. A Figura 3 mostra o protótipo de uma máquina térmica. A injeção da energia Q_q , proveniente da fonte (reservatório) quente pelo mecanismo de calor, produz o trabalho W , responsável por algum movimento mecânico (produto requerido de uma máquina térmica).

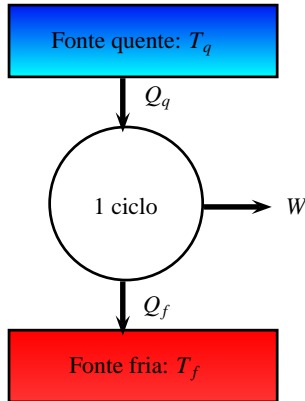


Figura 3. Protótipo de uma máquina térmica. Trabalho líquido W é produzida as custas da energia Q_q (soma de todas energias que entram na máquina por calor), proveniente do reservatório a uma temperatura T_q (temperatura mais alta atingida pela máquina num ciclo). A energia Q_f (módulo da soma de todas energias que saem da máquina por calor) é desperdiçada e absorvida pelo reservatório a uma temperatura T_f (temperatura mais baixa atingida pela máquina num ciclo). A primeira lei impõe $Q_q = W + Q_f$. A segunda lei impõe $Q_f > 0$.

Uma máquina térmica precisa de um fluido termodinâmico para operar. Por comodidade, embora isto não esteja muito longe da realidade em muitos casos, usaremos um gás ideal como fluido termodinâmico. Para produzir um trabalho, as variáveis termodinâmicas (pressão, volume, temperatura, energia interna, entropia, etc.) que caracterizam um estado do gás ideal precisam sofrer modificações. Estas transformações precisam ocorrer de forma cíclica, isto é, partindo de um estado inicial, vários outros estados são atingidos e, finalmente, volta-se ao estado inicial. Isto é um ciclo. Em cada transformação pode haver troca de energia pelos mecanismos calor e trabalho, bem como alterar a energia interna. Tomaremos as energias térmicas ΔQ como positivas (negativas) quando elas entram na (saem da) máquina térmica. Cada transformação compondo um ciclo pode apresentar um trabalho ΔW feito pela máquina, o qual tomaremos como positivo, ou trabalho realizado sobre a máquina (negativo). Estes três tipos de energia em uma transformação termodinâmica estão relacionados pela primeira lei,

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W, \quad (18)$$

onde ΔU é a variação da energia interna. Assim, a primeira lei diz respeito à conservação da energia total. A energia que entra na máquina térmica pelo mecanismo calor é usada para modificar a energia interna e produzir trabalho mecânico.

É importante salientar que apenas a energia interna é uma variável termodinâmica na Eq. (18). Como uma máquina térmica opera em ciclos e a energia interna é uma variável termodinâmica que caracteriza um estado (variável de estado), a sua variação total após um ciclo é nula. É por isto que o diagrama mostrado na Figura 3 não contém qualquer variável de estado.

Segunda lei. A quantidade de energia Q_q representada na Figura 3 é, por definição, a soma de todas as energias que entram na máquina térmica durante um ciclo pelo mecanismo calor. A energia W na Figura 3 é o trabalho líquido efetuado pela máquina térmica durante um ciclo. Como a máquina térmica opera em ciclos, a variação da energia interna no ciclo é zero e da primeira lei poderíamos ter $W = Q_q$, ou seja, a conversão completa em trabalho de toda energia que entrou, sem desperdício. No entanto, verifica-se que isto não é possível. Deve sempre haver uma perda de energia, $Q_f > 0$. Esta quantidade de energia que não é convertida em trabalho, Q_f , é, por definição, o módulo da soma de todas as energias que saem da máquina térmica pelo mecanismo calor durante um ciclo.

O rendimento (ou eficiência) ε de uma máquina térmica é definido como a razão entre a energia gasta Q_q e o trabalho líquido produzido W ,

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q}, \quad (19)$$

onde a última igualdade é possível graças à primeira lei ($Q_q = W + Q_f$). Assim, outra forma de enunciar a segunda lei é através do rendimento de uma máquina térmica, o qual não pode ser 100%. Logo adiante veremos uma terceira forma de enunciar a segunda lei, através da entropia (uma nova variável de estado).

Capacidades térmicas. Uma característica fundamental numa máquina térmica é a capacidade de trocar energia pelo mecanismo de calor. Como consequência, haverá uma mudança na temperatura. Podemos medir a taxa de variação da energia ΔQ trocada pelo mecanismo de calor em função da variação ΔT de temperatura. Esta medida em um gás ideal pode ser feita de duas formas: a volume constante ou a pressão constante. Mantendo o volume constante ($dV = 0$) então não há produção de trabalho pelo gás, $dW = 0$ [confira a Eq. (15) ou (16)]. Desta forma, de acordo com a primeira lei, Eq. (18), toda a energia dQ que entra pelo mecanismo calor é usada para aumentar a energia interna de dU e, consequentemente, aumentar a temperatura de dT . Note que usamos o símbolo especial dQ , representando uma quantidade infinitesimalmente pequena de energia (calor), para expressar o fato que calor não é uma variável de estado, é apenas uma quantidade de energia que podemos colocar ou retirar da máquina térmica. Assim, a capacidade térmica a volume constante pode ser escrita como

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \frac{dU}{dT}, \quad (20)$$

como havíamos adiantado na definição de energia interna dada pela Eq. (13). Usamos a primeira lei na última igualdade e note que temos uma derivada primeira legítima, pois a energia interna é função somente da temperatura.

Mantendo a pressão constante ($dP = 0$) permite a variação do volume e , de acordo com Eq. (15), conseqüentemente, a produção de trabalho, $dW = PdV$. Neste caso, é necessário uma transferência dQ maior de energia para a máquina térmica pelo mecanismo calor para produzir o mesmo aumento de temperatura dT a volume constante, pois esta energia térmica será usada para aumentar a energia interna de $dU = C_V dT$ e produzir trabalho. Assim, a capacidade térmica a pressão constante (C_P) deve ser maior que a capacidade térmica a volume constante (C_V). Por definição, mantendo a pressão constante,

$$C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \frac{dU}{dT} + \left. \frac{dW}{dT} \right|_P, \quad (21)$$

onde usamos a primeira lei (18) na última igualdade. Apesar de trabalho não ser uma variável termodinâmica, podemos escrevê-lo $dW = PdV$, como vimos na Eq. (15). Assim, para um gás ideal, temos

$$C_P = \frac{dU}{dT} + \left. \frac{dW}{dT} \right|_P = C_V + P \frac{dV}{dT} = C_V + nR, \quad (22)$$

onde usamos a lei dos gases ideais (1), mantendo a pressão constante. Portanto, $C_P = C_V + nR$, provando que a capacidade térmica a pressão constante é maior que a capacidade térmica a volume constante, como previsto. Em aplicações envolvendo máquinas térmicas, é muito conveniente trabalhar com a razão entre as capacidades, uma vez que esta razão pode ser medida experimentalmente com grande precisão. Conhecendo a razão entre as capacidades e a relação (22) para um dado número de moles, cada capacidade pode ser obtida pela resolução do sistema linear de equações

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}, \quad C_P = C_V + nR. \quad (23)$$

Por exemplo, para gases diatômicos na temperatura ambiente, em geral, obtemos experimentalmente $\gamma = 7/5 = 1.4$. Isto implica em $C_P = 7nR/2$ e $C_V = 5nR/2$. A capacidade térmica a volume constante indica que apenas cinco graus de liberdade foram usados: três graus de liberdade translacionais e dois graus de liberdade rotacionais. Isto mostra que o grau de liberdade vibracional não foi atingido. Para gases monoatômicos obtemos $\gamma = 5/3$, correspondendo aos três graus de liberdade translacionais, os únicos possíveis.

Vale observar que as capacidades térmicas definidas aqui deveriam ser independentes da temperatura. De fato, os experimentos mostram que estas capacidades são realmente constantes para uma dada faixa de temperatura. Entretanto, aumentando a temperatura é possível observar a variação das capacidades térmicas. Ainda mais surpreendente é notar que estas mudanças com a temperatura ocorrem de forma descontínua, na forma do platô. Este fato foi compreendido apenas com o advento da mecânica quântica, pois átomos e moléculas podem absorver energias apenas em porções pré-definidas, de forma descontínua. Por exemplo, a capacidade

térmica a volume constante do ar, determinada sob condições normais, indica a ausência de vibrações. Aumentando a temperatura suficientemente, repentinamente este grau de liberdade pode ser atingido, produzindo um salto no valor da capacidade térmica. Num futuro próximo, a mecânica quântica será indispensável a muitos processos em engenharia.

Expansão adiabática. Além das transformações usuais, como a isotérmica, onde $PV = cte$, há uma outra transformação importante onde não ocorre troca de energia pelo mecanismo calor. Esta transformação é denominada de adiabática ($dQ = 0$). Nela, o produto PV^γ é uma constante, onde γ é a razão definida em (23) entre as capacidades térmicas. As demais variáveis termodinâmicas (P, V, T, U) se modificam. Como não há troca de energia pelo mecanismo calor, $dQ = 0$, então a primeira lei (18) pode ser reescrita como $dU + dW = 0$. Usando as definições (13) e (15) para energia interna e trabalho feito por um gás ideal, a primeira lei para esta transformação adiabática pode ser reescrita na forma $dU + dW = C_V dT + PdV = 0$. Podemos usar a equação de estado (1) para eliminar o diferencial da temperatura, $nRdT = VdP + PdV$, onde tomamos o diferencial exato dos dois lados da Eq. (1). Isto nos permite escrever a primeira lei como $C_V(VdP + PdV) + nRPdV = 0$ ou, após rearranjar alguns termos, $C_V VdP + (C_V + nR)PdV = 0$. No entanto, provamos anteriormente que $C_V + nR = C_P$, assim a primeira lei pode ser reescrita numa forma mais simplificada,

$$C_V VdP + C_P PdV = 0. \quad (24)$$

Esta é uma equação diferencial envolvendo duas variáveis, pressão e volume, e é linear nos diferenciais destas variáveis. Uma forma de determinar a função de P e V que satisfaça esta equação diferencial linear é procurar reescrevê-la de forma que cada parte contendo um determinado diferencial contenha apenas a variável correspondente àquele diferencial. No caso da Eq. (24), basta dividi-la por $C_V PV$,

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \quad (25)$$

onde aproveitamos para introduzir $\gamma = C_P/C_V$. Esta técnica é denominada de separação de variáveis. Tendo conseguido separar as variáveis, como em (25), podemos integrar cada termo, independentemente, para obter $\ln P + \gamma \ln V = cte$ ou, usando as propriedades de logaritmos, $\ln(PV^\gamma) = cte$. Assim, numa transformação adiabática, temos

$$PV^\gamma = cte \text{ ou } TV^{\gamma-1} = cte'. \quad (26)$$

É um exercício interessante calcular o diferencial da primeira equação em (26) e mostrar que a equação diferencial (25) é reproduzida.

Para completar, o trabalho produzido nesta transformação pode ser calculado facilmente,

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^2 PdV = cte \int_1^2 V^{-\gamma} dV = cte \left. \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right|_1^2 \\ &= \left. \frac{PV}{\gamma-1} \right|_1^2 = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma-1}. \quad (27) \end{aligned}$$

Note que utilizamos (26) novamente para eliminar a constante *cte*. Naturalmente, este trabalho está relacionado com a variação da energia interna, de acordo com a primeira lei. De fato, utilizando a equação de estado (1) e as relações (23), podemos mostrar que

$$\Delta W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} = -\frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \\ = -C_V \Delta T = -\Delta U, \quad (28)$$

como esperado para uma transformação adiabática ($\Delta Q = 0$).

Entropia. Quando permitimos apenas trocas infinitesimalmente pequenas de energias num sistema termodinâmico a primeira lei $dQ = dU + dW$ não é uma equação diferencial, pois calor e trabalho não são variáveis de estado. Considerando gases ideais, podemos substituir o trabalho infinitesimal por um diferencial exato, $dW = PdV$. Assim, a primeira lei torna-se em

$$dQ = dU + PdV = C_V dT + PdV. \quad (29)$$

A tradução matemática do fato físico de que calor não é uma variável termodinâmica é que dQ nesta expressão não é o diferencial exato de uma função das variáveis P , V e T , como pode parecer à primeira vista. Podemos usar a equação de estado (1) para eliminar a pressão na primeira lei (29),

$$dQ = C_V dT + PdV = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV. \quad (30)$$

Note que o lado direito desta equação contém apenas duas variáveis, T e V , e seus respectivos diferenciais. Ainda mais extraordinário é a possibilidade de separarmos estas variáveis, dividindo toda a equação pela temperatura,

$$\frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = dS. \quad (31)$$

Isto significa que a nova quantidade dQ/T é o diferencial exato de uma função termodinâmica dependente de T e V . Esta nova quantidade é denominada de entropia, $S = S(T, V)$, tal que $dS = dQ/T$.

Esta definição da entropia em termos de calor tem duas propriedades interessantes. Primeiro podemos notar que a divisão da energia dQ pela temperatura torna a Eq. (30) no diferencial exato exibido na Eq. (31), o qual pode ser integrado facilmente,

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + cte. \quad (32)$$

Quem estiver preocupado com a presença de quantidades dimensionais dentro dos logaritmos, lembre-se da presença da constante arbitrária que pode ser usada para tornar o argumento dos logaritmos adimensional. Isto é o que é feito quando calculamos variações de entropia. Assim, entropia passa a ser uma variável termodinâmica e a Eq. (32) é uma equação de estado, a terceira que encontramos até aqui. Em matemática, o fator $1/T$ usado para transformar o diferencial inexato (30) no diferencial exato (31) é denominado de fator

integrante (o que faltava para que a equação diferencial pudesse ser integrada). Segundo, a definição $\Delta S = \Delta Q/T$ de entropia não envolve a variação da temperatura. Então, sempre que dois sistemas trocam uma energia ΔQ pelo mecanismo de calor, sem que haja uma variação sensível, macroscópica na temperatura, há uma variação de entropia. No entanto, tome cuidado, pois quando há variação da temperatura, teremos também uma variação de entropia, conforme indicado pela Eq. (32).

Naturalmente, por ser uma variável de estado, a variação total da entropia num ciclo em uma máquina térmica é sempre nula ($\Delta S = 0$ num ciclo). Entretanto, como mostrado na Figura 3, a energia Q_q sai do reservatório quente, o qual é mantido numa temperatura T_q , praticamente constante. Assim, a entropia deste reservatório deve sofrer uma variação, $S_q = -Q_q/T_q$ (o sinal negativo significa que o reservatório perdeu energia). De forma análoga, o reservatório frio ganha a energia Q_f , enquanto sua temperatura se mantém em T_f . Assim, a variação de entropia do reservatório frio é $S_f = Q_f/T_f$ (a energia Q_f é positiva por definição). Considerando como “universo” a máquina térmica e seus dois reservatórios, então a variação de entropia do universo é

$$\Delta S_u = S_q + S_f + \Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_q}{T_q}. \quad (33)$$

Uma outra forma de enunciar a segunda lei é através da entropia do universo: ela é sempre maior que zero para uma máquina térmica real, ou seja, a entropia do universo sempre aumenta.

Devido a esta característica da entropia, de ser monotonicamente positiva, costuma-se associar o sentido em que os processos termodinâmicos ocorrem com a segunda lei expressa em termos da entropia. Em geral, observa-se que qualquer processo termodinâmico real ocorre num único sentido, ou seja, depois de completado, por mais que esperamos, este processo não se desfaz espontaneamente (embora a primeira lei não o proíba de ocorrer no sentido inverso). Para dar um exemplo cotidiano, quando um copo de vidro se espedaça ao cair, seus pedaços não se juntarão espontaneamente para formar o copo novamente. Diz-se que este processo é irreversível. Como é observada a ausência de ciclos irreversíveis e um aumento da entropia do universo em um ciclo de uma máquina térmica real, então diz-se que a entropia positiva indica irreversibilidade. E uma outra forma de enunciar a segunda lei: o ciclo de uma máquina térmica real é irreversível. Apenas uma máquina térmica ideal pode conter um ciclo reversível, a máquina de Carnot. Naturalmente, por ser ideal, ela não existe.

Ciclo de Carnot. Carnot construiu uma máquina térmica ideal (contendo um ciclo reversível) que pudesse produzir o máximo de rendimento. Para isto ele concluiu que o ciclo termodinâmico desta máquina deve conter apenas transformações isotérmicas, as quais permitem trocas de energia por calor com seus reservatórios sem variar a energia interna, portanto sem desperdícios, e adiabáticas, as quais permitem a variação da energia interna sem trocas de energia por calor. Com duas isotérmicas e duas adiabáticas, Carnot construiu o ciclo representado na Figura 4. Em cada uma das qua-

tro transformações, há produção de trabalho (positivo e negativo) e um trabalho líquido máximo é gerado num ciclo. Além disto, para que este ciclo seja reversível, cada transformação deve ocorrer muito lentamente, para garantir que o sistema esteja sempre em equilíbrio termodinâmico (transformações quasi-estáticas).

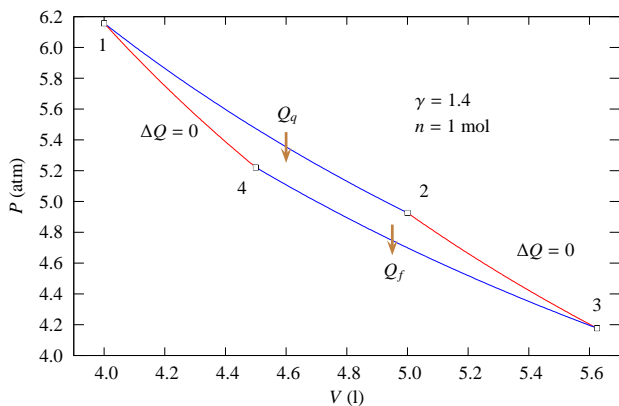


Figura 4. Ciclo gerado pela máquina de Carnot. As curvas em azul representam duas isotérmicas e as vermelhas representam adiabáticas. Supondo um gás ideal com $\gamma = 1.4$ e um mol, os quatro pontos indicados são $V_1 = 4 \text{ L}$, $P_1 = 6.16 \text{ atm}$, $V_2 = 5 \text{ L}$, $P_2 = 4.93 \text{ atm}$, $V_3 = 5.62 \text{ L}$, $P_3 = 4.18 \text{ atm}$, $V_4 = 4.5 \text{ L}$ e $P_4 = 5.22 \text{ atm}$. Considere $R = 0.0821 \text{ L atm/mol K}$. As temperaturas são $T_q = 300 \text{ K}$ e $T_f = 286.2 \text{ K}$.

É interessante analisar cada transformação. Como indicado na Figura 4, a passagem do estado 1 para estado 2 ocorre via uma isotérmica onde $T_1 = T_2 = T_q$ (como veremos, esta máquina atinge apenas duas temperaturas e esta é a mais alta) e, consequentemente, $\Delta U_{12} = 0$. Nesta transformação, a quantidade de energia $\Delta Q_{12} = Q_q$ entra por calor e produz a expansão volumétrica indicada. Assim, de acordo com a Eq. (17), a máquina realiza trabalho,

$$\Delta W_{12} = \Delta Q_{12} = Q_q = nRT_q \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad (34)$$

onde a primeira igualdade é consequência da primeira lei. A passagem do estado 2 para estado 3 ocorre via uma transformação adiabática ($\Delta Q_{23} = 0$). Sendo adiabática, então as relações dadas em (26) são válidas e $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$, a qual nos permite escrever

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} > 1. \quad (35)$$

Esta relação nos informa que a temperatura $T_2 = T_q$ é maior que a temperatura $T_3 = T_f$. De acordo com a primeira lei (verifique),

$$\Delta W_{23} = -\Delta U_{23} = C_V(T_q - T_f). \quad (36)$$

O estado 4 é obtido do estado 3 via uma isotérmica ($T_4 = T_3 = T_f$). Assim,

$$\Delta W_{34} = \Delta Q_{34} = -Q_f = -nRT_f \ln \frac{V_3}{V_4} < 0, \quad (37)$$

e a quantidade de energia $|\Delta Q_{34}| = Q_f$ é liberada por calor. Para completar o ciclo, uma segunda adiabática ($\Delta Q_{41} = 0$) leva o estado 4 para o estado inicial 1, tal que $T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$, a qual nos permite escrever

$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} > 1. \quad (38)$$

Observando que esta razão T_1/T_4 é idêntica à razão T_2/T_3 dada na Eq. (35), pois $T_1 = T_2 = T_q$ e $T_4 = T_3 = T_f$, encontramos que

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \text{ ou } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (39)$$

Note de (34), (37) e (39) outra importante relação

$$\frac{Q_q}{Q_f} = \frac{T_q}{T_f}, \quad (40)$$

válida somente para uma máquina de Carnot. O trabalho efetuado sobre o gás nesta etapa $4 \rightarrow 1$ é

$$\Delta W_{41} = -\Delta U_{41} = -C_V(T_q - T_f). \quad (41)$$

Usando a última relação em (39), o trabalho total no ciclo é

$$W_c = \Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41} \\ = nR(T_q - T_f) \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (42)$$

Assim, o rendimento (19) da máquina de Carnot pode ser calculado conhecendo a razão entre as temperaturas máximas e mínimas,

$$\varepsilon_c = \frac{W_c}{Q_q} = 1 - \frac{T_f}{T_q}, \quad (43)$$

onde usamos (34) para expressar a energia gasta Q_q . Note que este mesmo resultado é obtido substituindo a razão (40) na definição (19). Esta substituição somente pode ser feita em uma máquina de Carnot.

O rendimento (43) para uma máquina de Carnot nos ensina duas lições importantes. Primeiro, para que o rendimento desta máquina ideal seja 100% devemos ter um reservatório frio a uma temperatura de zero absoluto ($T_f = 0$). Assim, concluímos que nenhum corpo pode atingir o zero absoluto ou a segunda lei da Termodinâmica é violada (sempre há uma energia interna residual). Isto significa que mesmo havendo um limite inferior para temperatura, ele não pode ser atingido. Esta situação é análoga a termos a velocidade da luz como um limite superior para velocidades de corpos massivos, o qual também não pode ser atingido, de acordo com a relatividade especial. Note também que até mesmo a máquina de Carnot, que tem o maior rendimento possível, tem um rendimento abaixo de 100%.

Segundo, o trabalho produzido pela máquina de Carnot,

$$W_c = Q_q \left(1 - \frac{T_f}{T_q} \right), \quad (44)$$

é o maior possível (o trabalho ideal). Assim, para uma máquina real operando entre os reservatórios T_q (temperatura máxima atingida no ciclo) e T_f (temperatura mínima atingida no ciclo), o trabalho (44) representa o trabalho máximo que esta máquina poderia produzir, caso ela fosse ideal. Isto nos possibilita uma interpretação física interessante para entropia. Podemos verificar facilmente que multiplicando a entropia do universo (33) pela temperatura T_f do reservatório frio (que é para onde o excesso de energia está indo) e somando com o trabalho real $W = Q_q - Q_f$, onde aplicamos a primeira lei à máquina térmica representada na Figura 3, é exatamente o trabalho máximo produzido pela máquina de Carnot equivalente,

$$\begin{aligned} T_f \Delta S_u + W &= Q_f - Q_q \frac{T_f}{T_q} + Q_q + Q_f \\ &= Q_q \left(1 - \frac{T_f}{T_q} \right) = W_c. \end{aligned} \quad (45)$$

Este resultado nos mostra que a energia $T_f \Delta S_u$ está indisponível para ser usada na forma de trabalho mecânico (energia útil). Para qualquer máquina real, apenas a parcela de energia $W_c - T_f \Delta S_u = W$ está disponível para ser aproveitada na forma de trabalho mecânico. Evidentemente, para a máquina de Carnot, a variação da entropia do universo (33) é nula, graças à relação (40). Assim, a segunda lei pode ser enunciada também na forma: a variação da entropia do universo (33) é nula para a máquina ideal de Carnot e maior que zero para uma máquina térmica real.

III.1. Exercícios

Exercício 5

A capacidade térmica a pressão constante de uma certa quantidade de um gás ideal diatômico é 14.4 J/K. (a) Encontre o número de moles neste gás. (b) Calcule a energia interna a 300 K. (c) Calcule a capacidade térmica a volume constante. (d) Calcule a razão entre a capacidade térmica a pressão constante e a capacidade térmica a volume constante.

Exercício 6

Considere 0.5 moles de um gás ideal a 300 K e 400 kPa expandindo muito lentamente. O estado final tem uma pressão de 160 kPa. Determine a temperatura e o volume finais, bem como o trabalho realizado e o calor absorvido considerando dois tipos de expansão: (a) isotérmica ou (b) adiabática. Considere também que este gás possa ser composto de moléculas (c) monoatômicas ou (d) diatômicas.

Exercício 7

Dois moles de um gás ideal a 400 K expande quase-estaticamente e isotermicamente do volume inicial de 40 L até o volume final de 80 L. Calcule a variação de entropia do gás e do universo neste processo. Recalcule as variações de entropia trocando a expansão isotérmica por uma adiabática.

Exercício 8

Um gás ideal completa um ciclo consistindo de seis etapas quase-estáticas. O trabalho total produzido neste ciclo é de

100 J. Na etapa 1 o gás absorve 300 J de calor de um reservatório a 300 K. Na etapa 3 o gás absorve 200 J de calor de um reservatório a 400 K. Na etapa 5 o gás troca calor com um reservatório numa temperatura T_3 . Nas etapas 2, 4 e 6 o gás sofre processos adiabáticos onde a temperatura do gás assume a temperatura de um reservatório e muda para a temperatura do próximo. Use a primeira lei e determine o calor trocado na etapa 5. Considere que este ciclo seja reversível e determine a temperatura T_3 .

Exercício 9

Um mol de um gás ideal a 300 K sofre uma expansão adiabática livre¹ saindo do volume 12.3 L para 24.6 L. Depois sofre uma compressão isotérmica, voltando reversivelmente até seu estado inicial. (a) Represente este ciclo no diagrama PV (determine as variáveis de estado em cada estado). (b) Calcule a variação de entropia do universo ΔS_u neste ciclo. (c) Calcule o trabalho desperdiçado neste ciclo e mostre que ele é $T_f \Delta S_u$, onde T_f é a temperatura da fonte fria.

Exercício 10

Um mol de um gás ideal monoatômico ($\gamma = 5/3$) é usado numa máquina térmica operando com um ciclo contendo três etapas. O estado inicial tem um volume 25 L e uma pressão de 100 kPa. O segundo estado tem uma pressão de 200 kPa atingida via uma transformação isocórica. O terceiro estado tem uma pressão de 100 kPa atingido via uma transformação isotérmica. O ciclo é completado com uma transformação isobárica.

1. Calcule as capacidades térmicas e determine o número de graus de liberdade que o gás está usando.
2. Calcule as variáveis termodinâmicas P , V , T , U e S em cada um dos três estados no início de cada etapa do ciclo e represente este ciclo no diagrama PV .
3. Calcule as variações de calor, energia interna, trabalho e entropia em cada etapa e no ciclo. Verifique a primeira lei.
4. Construa o diagrama da máquina térmica associada e calcule o rendimento deste ciclo.
5. Calcule o rendimento da máquina térmica de Carnot correspondente, o seu trabalho ideal e o trabalho desperdiçado no ciclo.
6. Calcule a variação de entropia do universo e mostre que o trabalho desperdiçado no ciclo é $T_f \Delta S_u$, onde T_f é a temperatura da fonte fria. Verifique a segunda lei.

¹ Numa expansão adiabática livre o gás não realiza trabalho, pois ele simplesmente ocupa (irreversivelmente) um volume maior que já estava disponível. Consequentemente, a energia interna não varia. Então é um processo análogo a uma transformação isotérmica.

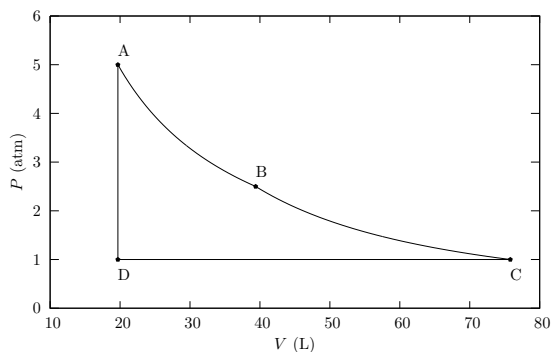


Figura 5. Ciclo termodinâmico contendo quatro etapas.

Exercício 11

Uma máquina térmica usa dois moles de um gás ideal diatômico ($\gamma = 7/5$) operando com o ciclo ABCDA mostrado na Figura 5. A etapa AB é uma isotérmica e BC é uma adiabática. Em A, a temperatura é 600 K e a pressão é 5 atm. O volume em B é o dobro do volume em A. A pressão em D é 1 atm.

1. Calcule as capacidades térmicas e determine o número de graus de liberdade que o gás está usando.
2. Calcule as variáveis termodinâmicas P , V , T , U e S em cada um dos estados no início de cada etapa do ciclo.
3. Calcule as variações de calor, energia interna, trabalho e entropia em cada etapa e no ciclo. Verifique a primeira lei.
4. Construa o diagrama da máquina térmica associada e calcule o rendimento deste ciclo.
5. Calcule o rendimento da máquina térmica de Carnot correspondente, o seu trabalho ideal e o trabalho desperdiçado no ciclo.
6. Calcule a variação de entropia do universo e mostre que o trabalho desperdiçado no ciclo é $T_f \Delta S_u$, onde T_f é a temperatura da fonte fria. Verifique a segunda lei.

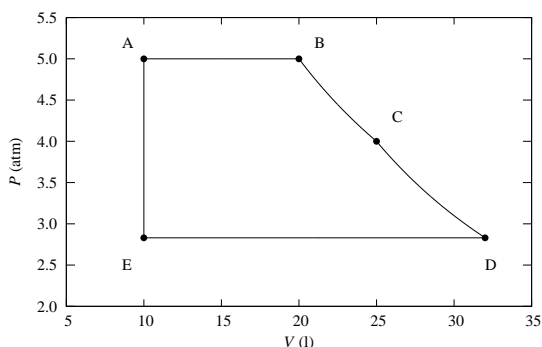


Figura 6. Ciclo termodinâmico contendo cinco etapas.

Exercício 12

Considere uma máquina térmica operando em ciclos, usando 2 moles de um gás ideal com $\gamma = 7/5$. O ciclo está representado na Figura 6, onde as transformações $B \rightarrow C$ e $C \rightarrow D$

são isotérmica e adiabática, respectivamente. Os volumes são: $V_A = 10$ L, $V_B = 20$ L, $V_C = 25$ L, $V_D = 32$ L e $V_E = 10$ L. As pressões conhecidas são: $P_A = 5$ atm e $P_B = 5$ atm.

1. Calcule as capacidades térmicas e determine o número de graus de liberdade que o gás está usando.
2. Calcule as variáveis termodinâmicas P , T , U e S em cada um dos estados no início de cada etapa do ciclo.
3. Calcule as variações de calor, energia interna, trabalho e entropia em cada etapa e no ciclo. Verifique a primeira lei.
4. Construa o diagrama da máquina térmica associada e calcule o rendimento deste ciclo.
5. Calcule o rendimento da máquina térmica de Carnot correspondente, o seu trabalho ideal e o trabalho desperdiçado no ciclo.
6. Calcule a variação de entropia do universo e mostre que o trabalho desperdiçado no ciclo é $T_f \Delta S_u$, onde T_f é a temperatura da fonte fria. Verifique a segunda lei.

IV. APÊNDICES

Processos adiabáticos e isentrópicos. Dada a importância dos processos adiabáticos nestas notas e considerando que em algumas situações práticas, principalmente em Fluidodinâmica, as variáveis termodinâmicas podem ser funções do tempo e da posição, devemos tecer mais algumas considerações sobre eles. Como vimos na Sec. III, não temos troca de calor em um processo adiabático. Portanto, de acordo com a definição (31), a entropia não varia. A entropia não muda no tempo, mas pode ter diferentes valores para partículas diferentes no fluido (principalmente quando este está em movimento). Quando a entropia é constante no tempo e a mesma para todas as partículas, então temos um processo isentrópico (sem qualquer alteração na entropia).

Em Fluidodinâmica é conveniente trabalharmos com a densidade volumétrica $\rho = m/V$ no lugar do volume V . Consequentemente, é melhor trabalharmos com energia e entropia por massa, $u = U/m$ e $s = S/m$, respectivamente. Assim, num processo adiabático, onde PV^γ é constante, com $\gamma = C_P/C_V$, temos $P\rho^{-\gamma}$ constante (considerando a massa m constante) ou então

$$P = c\rho^\gamma, \quad (46)$$

onde c é uma constante. Este último resultado nos permite escrever uma relação entre a energia interna por unidade de massa e a pressão num processo adiabático. De fato, usando a primeira lei para um processo adiabático ($dQ = 0$), temos $dU = -PdV$. Dividindo pela massa m , temos

$$du = -Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) = c\rho^{\gamma-2}d\rho, \quad (47)$$

onde usamos também a Eq. (46). Integrando esta equação diferencial, temos

$$u - u_0 = \frac{c}{\gamma - 1} \rho^{\gamma-1} = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{P}{\rho}, \quad (48)$$

onde u_0 é uma constante arbitrária. Note que usamos a Eq. (46) na última igualdade. A relação

$$P = (\gamma - 1) \rho (u - u_0) \quad (49)$$

também pode ser obtida combinando a lei dos gases ideais, Eq. (1), com a energia interna (14) e com a relação (23) entre as capacidades térmicas (verifique; lembre-se que capacidade térmica por massa é o calor específico). A vantagem do procedimento seguido aqui é que não precisamos supor a forma particular para a energia interna dada na Eq. (14).

A relação (46) é válida somente para uma transformação adiabática, onde c é uma constante. Para uma outra transformação, a relação (46) pode ser escrita e usada, porém o fator c será uma função das variáveis termodinâmicas. Assim, para uma transformação termodinâmica onde podemos usar $dQ = Tds$ e $U - U_0 = C_V T$, queremos usar também a relação (46) com $c = c(s, u, \dots)$. Neste caso podemos mostrar que esta função c depende apenas da entropia. Para isto precisamos da primeira lei (dividida pela massa m),

$$Tds = du - \frac{P}{\rho^2} d\rho. \quad (50)$$

Agora devemos eliminar a temperatura no lado esquerdo usando a energia interna dividida pela massa, $u - u_0 = c_V T$, com $c_V = C_V/m$ (calor específico), e eliminar a pressão no lado direito usando a relação (49),

$$\frac{u - u_0}{c_V} ds = du - (\gamma - 1)(u - u_0) \frac{d\rho}{\rho}. \quad (51)$$

Após dividir todos os termos pela diferença de energia interna,

obtemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_V} ds &= \frac{du}{u - u_0} - (\gamma - 1) \frac{d\rho}{\rho} \\ &= d \ln(u - u_0) - (\gamma - 1) d \ln \rho = d \ln \frac{u - u_0}{\rho^{\gamma-1}} \\ &= d \ln c, \end{aligned} \quad (52)$$

onde usamos a primeira igualdade em (48). A equação diferencial (52) pode ser integrada para fornecer

$$c = c(s) = e^{(s-s_0)/c_V}, \quad (53)$$

a qual é de fato uma função somente da entropia. Num processo adiabático a entropia s é constante, o que implica em c uma constante de acordo com a Eq. (53). As duas condições

$$u - u_0 = c_V T \quad \text{e} \quad P = c(s) \rho^\gamma \quad (54)$$

conferem ao gás ideal a qualidade de politrópico.

Entalpia. A entalpia H pode ser definida como

$$H = U + PV, \quad (55)$$

ou, dividindo pela massa,

$$h = u + \frac{P}{\rho}. \quad (56)$$

Note que a entalpia como definida em (55) engloba uma parcela de energia (PV) associada ao comportamento mecânico, além da energia interna (U).

Verifique que

$$dh = du + P d\rho^{-1} = T ds, \quad (57)$$

para uma transformação isobárica ($dP = 0$). Assim a variação de entalpia se iguala à variação de calor num processo isobárico reversível.