4300159 – Física do Calor

Sétima Lista de Exercícios – Entropia e Segunda Lei

Questões: As questões a seguir são conceituais, envolvendo eventualmente cálculos simples. É essencial que você saiba *justificar* suas respostas (pode haver mais de uma alternativa correta). Há uma tabela com calores específicos após os enunciados. Utilize, se necessário, R = 8.314 J/mol.K, k_B = 1.381×10^{-23} J/K, $N_A = 6.022\times10^{23}$ mol^{-1}. Lembre-se também que 1 atm equivale a 1.01325×10^5 Pa.

Q1) Ao derramarmos 100ml de água quente (80°C) em um lago (17°C), sabemos que aquela resfriará até atingir o equilíbrio térmico. (i) A variação de entropia dos 100ml de água será:
(a) $\Delta S < 0$.
(b) $\Delta S = 0$.
(c) $\Delta S > 0$.

(i) O resfriamento dos 100ml de água viola a Segunda Lei da Termodinâmica?
(e) Não, pois $\Delta S > 0$.
(f) Sim, pois $\Delta S < 0$.
(g) Não. Ainda que $\Delta S < 0$, não se trata de um sistema isolado.
(h) Não. Ainda que $\Delta S > 0$, não se trata de um sistema isolado.

Q2) Considere os seguintes processos termodinâmicos: i) a expansão livre (e adiabática) de um gás desde o volume V até o volume $2V$; ii) a expansão quase-estática e adiabática da mesma quantidade de gás entre os mesmos volumes inicial e final. A variação de entropia nesses processos é tal que:
(a) $\Delta S_i = \Delta S_{ii} = 0$.
(b) $\Delta S_i = 0$ e $\Delta S_{ii} > 0$.
(c) $\Delta S_i > 0$ e $\Delta S_{ii} = 0$.
(d) $\Delta S_i > 0$ e $\Delta S_{ii} > 0$.

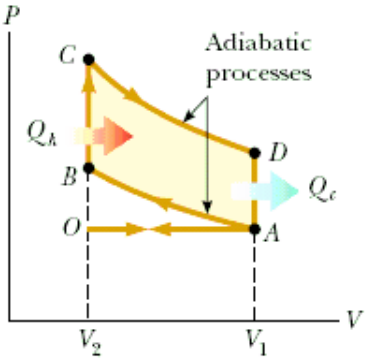
A expressão $\Delta S = \int dQ/T$ se aplica à expansão livre?
(e) Sim, pois é uma expressão geral que se aplica a todos os processos termodinâmicos.
(f) Não, pois se aplica apenas a processos (quase-estáticos) em que o calor é trocado reversivelmente.

Q3) Na expansão livre de um gás (indique todas as alternativas corretas):
(a) $\Delta U < 0$. (d) $\Delta T < 0$.
(b) $\Delta U = 0$. (e) $\Delta T = 0$.
(c) $\Delta U > 0$. (f) $\Delta T > 0$.

Para calcular a variação de entropia numa expansão livre entre V_i e V_f de um gás à temperatura T, é usual considerar uma expansão isotérmica e quase-estática entre os mesmos estados inicial e final, (p_i, V_i, T) e (p_f, V_f, T). Podemos proceder dessa forma porque:
(g) A troca de calor é igual nos dois processos.
(h) A variação de entropia é sempre a mesma quando não há variação de temperatura.
(i) Sendo a entropia uma função de estado, podemos considerar um processo quase-estático entre os mesmos estados inicial e final, e aplicar a definição $\Delta S = \int dQ/T$.

Problemas: Ao resolver os problemas que seguem, explicite seu raciocínio e as principais passagens dos cálculos.

P1) A figura ao lado ilustra o Ciclo Otto, um modelo ideal (processos quase-estáticos) para o funcionamento do motor a gasolina. O ciclo é composto por dois processos adiabáticos, *AB* e *CD*, e dois processos isocóricos, *BC* e *DA*, nos quais o sistema absorve calor ($Q_h = Q_H$) e rejeita calor ($Q_c = Q_L$). (a) Admitindo que *n* mols de gás ideal constituam a substância de trabalho, obtenha Q_H e Q_L, expressando as respostas em termos das temperaturas T_A, T_B, T_C e T_D, do calor específico molar a volume constante (C_V), e de *n*. (b) Expresse a eficiência do Ciclo Otto em termos das temperaturas, $\eta = 1 - (T_D - T_A)/(T_C - T_B)$. (c) Explore relações conhecidas para os processos adiabáticos e obtenha: $\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$, onde $r = V_2/V_1$ é denominada razão de compressão (razão entre os volumes máximo e mínimo do cilindro do motor). (d) Nos motores modernos, as razões de compressão variam tipicamente entre 8 e 10. Estime o ganho em eficiência de um motor com $r = 10$ em relação a outro com $r = 8$, ambos funcionando com base no Ciclo Otto. Admita que a substância de trabalho seja o ar (aproximadamente uma mistura de gases diatômicos).



P2) (a) Calcule a variação de entropia do gás em cada etapa do Ciclo Otto, ΔS_{AB}, ΔS_{BC}, ΔS_{CD}, e ΔS_{DA}, expressando sua resposta em termos do número de mols de gás (*n*), de seu calor específico molar a volume constante (C_V), e das temperaturas T_A, T_B, T_C e T_D no diagrama do **P4**. (b) A partir das expressões do item (a), demonstre que $\Delta S_{ciclo} = 0$. Dica: Explore as relações conhecidas para os processos adiabáticos.

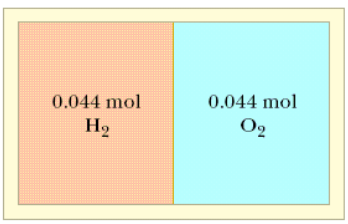
P3) *n* mols de gás ideal diatômico, $C_V = (5/2)R$, são submetidos à transformação $(p,V) \rightarrow (2p,2V)$. Qual a variação de entropia do gás nesse processo? Expresse sua resposta em termos do produto *nR*.

P4) Um objeto com massa m_1 e calor específico c_1 é posto em contato térmico com outro corpo, cuja massa é m_2 e o calor específico c_2, no interior de um recipiente isolante. Sendo $T_2 > T_1$ as temperaturas iniciais e T_f a temperatura de equilíbrio final, mostre que (a) $T_f = \frac{m_1 c_1}{m_1 c_1 + m_2 c_2} T_1 + \frac{m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} T_2$, (b) e que a variação de entropia do sistema é $\Delta S = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$.

P5) (a) Estime a variação de entropia para (i) a fusão de 1.0 kg de gelo a 0°C, e (ii) a vaporização de 1.0 kg de água e 100°C. (b) Considere agora que 1.0 kg de gelo a 0°C seja misturado a 1.0 kg de vapor a 100°C no interior de um recipiente isolante. Qual a variação de entropia entre a situação inicial e o equilíbrio final da mistura gelo+vapor? Dados: $L_{fus} = 333$ kJ/kg, $L_{vap} = 2257$ kJ/kg, $c = 4.186$ kJ/kg.K.

P6) Um cilindro contendo 1.0kg de gás hélio a 150 atm está à mesma temperatura que o ambiente circundante, 17°C. O gás então passa a escapar por um pequeno orifício, até que a pressão interna do cilindro se equipara à pressão ambiente de 1 atm. (a) O processo é reversível ou irreversível? (b) Qual a variação de entropia do gás hélio? Dado: $M = 4.00$ g/mol.

P7) Na figura, os gases (H_2 e O_2) encontram-se inicialmente no mesmo estado (*p*, *V*, *T*) no interior de um recipiente isolante com dois compartimentos (cada um com volume *V*). (a) Sendo removida a membrana que separa os gases, quais serão a pressão, volume e temperatura da mistura gasosa ($H_2 + O_2$) na situação final de equilíbrio? Expresse sua resposta em termos de *p*, *V* e *T*. (b) Haverá variação na entropia do sistema entre as



condições de equilíbrio inicial (com membrana) e final (sem membrana)? Argumente qualitativamente.
(c) Em caso afirmativo, calcule a variação de entropia do sistema.

Respostas:

Q1) (a), (g). Q2) (c), (f). Q3) (b), (e), (i).

P1) (a) $Q_H = Q_{BC} = nC_V(T_C - T_B)$; $Q_L = Q_{DA} = nC_V(T_A - T_D)$.
(b) $\eta_{r=8} = 0.56$; $\eta_{r=10} = 0.60$. Aumento de aproximadamente 7% na eficiência.

P2) (a) $\Delta S_{AB} = \Delta S_{CD} = 0$; $\Delta S_{BC} = nC_V \ln(T_C / T_B)$; $\Delta S_{BC} = nC_V \ln(T_A / T_D)$.

P3) $\Delta S = 6nR \ln(2)$

P5) (a) $\Delta S_{fus} = 1.22$ kJ/K $\Delta S_{vap} = 6.05$ kJ/K
(b) Derretimento do gelo: $\Delta S_{fus} = 1.22$ kJ/K.
Condensação do vapor devido ao derretimento do gelo: $\Delta S_{con} = -0.89$ kJ/K
Aquecimento da água inicialmente a 0^oC: $\Delta S_{aque} = 1.31$ kJ/K.
Condensação do vapor devido ao aquecimento da água: $\Delta S'_{con} = -1.12$ kJ/K
Total: $\Delta S = 0.52$ kJ/K.

P6) (a) Irreversível (o vazamento não ocorre em condição de quase-equilíbrio).
(b) $\Delta S = 10.4$ kJ/K.

P7) (a) $p_f = p$; $T_f = T$; $V_f = 2V$.
(b) Sim, haverá aumento de entropia em razão das variações de volume (ambos os gases sofrem expansão).
(c) $\Delta S = 0.51$ J/K.