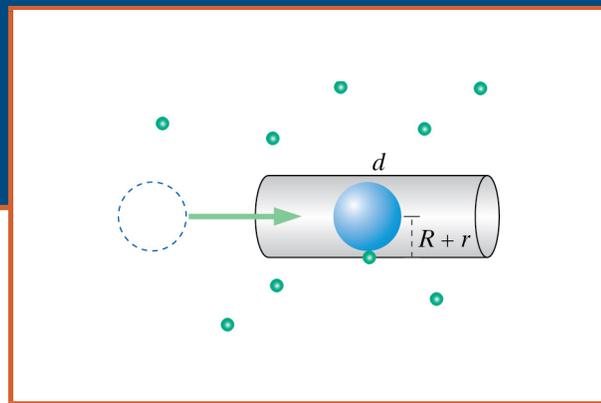


Gases e máquinas térmicas



OBJETIVOS

Após estudar este suplemento, você deve ser capaz de

- Determinar o fluxo de um gás através de um furo a partir de informações microscópicas sobre o gás
- Determinar a variação na temperatura e na pressão de um gás sob compressão ou expansão
- Determinar a eficiência de uma máquina térmica



Figura S1.1 Moléculas em um gás.

S1.1 GASES, SÓLIDOS E LÍQUIDOS

Ao contrário de um sólido, um gás não possui estrutura fixa. As moléculas de um gás não são presas umas às outras, mas se movem com muita liberdade, e essa é a razão pela qual um gás não possui uma forma própria bem definida; preenche qualquer recipiente em que você o coloque (figura S1.1). Pense, por exemplo, na forma de uma nuvem em constante mudança, ou em como um balão pode ser deformado, em contraste com a rigidez de um bloco de alumínio. Em média, as moléculas de gás estão separadas o suficiente para que na maior parte do tempo elas mal interajam entre si. Esse nível reduzido de interação é o que torna possível modelar um gás em algum detalhe, utilizando apenas conceitos simples.

Em um gás, o movimento molecular é tão violento que as moléculas não conseguem permanecer coladas umas às outras. Em temperaturas suficientemente altas, quaisquer moléculas que consigam ligar-se temporariamente são logo separadas por colisões em altas velocidades com outras moléculas. Entretanto, a uma temperatura suficientemente baixa, as moléculas movem-se tão lentamente que as colisões não são mais violentas a ponto de quebrar ligações intermoleculares. Ao invés disso, mais e mais moléculas agregam-se em uma massa crescente à medida que o gás transforma-se em um líquido ou, a temperaturas ainda mais baixas, em um sólido.

Líquidos são mais complexos

Um líquido é intermediário entre um sólido e um gás. As moléculas em um líquido são suficientemente atraídas umas pelas outras para que o líquido não se espalhe como um gás (figura S1.2), mas a atração não é tão forte que mantenha cada molécula em torno de uma posição fixa de equilíbrio, como em um sólido. As moléculas em um líquido podem deslizar umas sobre as outras, o que dá aos líquidos sua propriedade especial de escoamento fluido (ao contrário dos sólidos) a um volume fixo (ao contrário dos gases).

A análise dos líquidos em termos de modelos microscópicos atômicos é bastante difícil em comparação aos gases, em que é raro as moléculas entrarem em contato com outros átomos, ou em comparação aos sólidos, em que os átomos nunca se afastam



Figura S1.2 Moléculas em um líquido.

muito de suas posições de equilíbrio. Por essa razão, neste livro-texto introdutório com ênfase em descrições e análises no nível atômico, nosso foco principal está em compreender gases e sólidos.

Uma área ativa de pesquisa, chamada “dinâmica molecular”, modela computacionalmente líquidos, gases e sólidos, utilizando o Princípio do Momento e forças apropriadas entre as moléculas. A diferença entre esse trabalho e os modelos computacionais que você tem desenvolvido é que são exigidas técnicas sofisticadas de programação para lidar com um número muito grande de moléculas, chegando às vezes a um milhão, dentro de um tempo de computação razoável.

S1.2 UM GÁS VAZANDO ATRAVÉS DE UM FURO

No capítulo 12, utilizamos a mecânica estatística para determinar a rapidez média de uma molécula de gás. Agora veremos alguns fenômenos interessantes em que a rapidez média é relevante. Modelaremos as moléculas de gás como pequenas bolas que não se atraem entre si e interagem apenas através de breves colisões elásticas.

Utilizaremos frequentemente o símbolo $n = N/V$ para indicar o número de moléculas de gás por unidade de volume, que expressaremos nas unidades do SI como número por metro cúbico:

DENSIDADE NUMÉRICA: NÚMERO POR METRO CÚBICO

$$\text{Definição: } n \equiv \frac{N}{V}$$

N é o número de moléculas de gás no volume V . A unidade de n é número de moléculas por metro cúbico.

Advertência: você talvez conheça da química a lei dos gases ideais escrita na forma $PV = nRT$, em que n é o número de moles. Neste texto n significa outra coisa—o número de moléculas por metro cúbico, N/V .

EXEMPLO

n nas condições normais de temperatura e pressão

As condições normais de temperatura e pressão (ou CNTP) são definidas para um gás como $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ e a pressão atmosférica média ao nível do mar. Nas CNTP a lei dos gases ideais pode ser utilizada para mostrar que um mol de um gás ocupará um volume de $22,4$ litros $= 22,4 \times 10^3\text{ cm}^3 = 22,4 \times 10^{-3}\text{ m}^3$. Qual é a densidade numérica n de um gás nas CNTP?

Solução

Um mol consiste de $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, logo

$$\begin{aligned} n &= \frac{6,02 \times 10^{23}\text{ moléculas}}{22,4 \times 10^{-3}\text{ m}^3} \\ &= 2,68 \times 10^{25}\text{ moléculas/m}^3 \end{aligned}$$

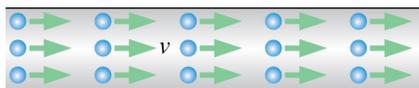


Figura S1.3 Vista lateral de moléculas movendo-se todas para a direita com rapidez v no interior de um tubo. Há n moléculas por metro cúbico no interior do tubo.

Cross-sectional
area A

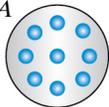


Figura S1.4 Vista frontal de moléculas movendo-se todas no mesmo sentido em um tubo de área de seção transversal A . [Área de seção transversal A]

Gás unidirecional

Vamos calcular a taxa de vazamento de um gás através de um pequeno furo em um recipiente preenchido com o gás. Primeiro vamos considerar um exemplo unidirecional simplificado, para compreender os aspectos básicos antes de enunciar os resultados para um gás tridimensional real.

Seguiremos uma cadeia de raciocínio essencialmente geométrica. Considere uma situação em que muitas moléculas de gás movem-se todas para a direita no interior de um tubo. Por enquanto, admita que todas possuem a mesma rapidez v (figura S1.3). A área de seção transversal do tubo é A (figura S1.4).

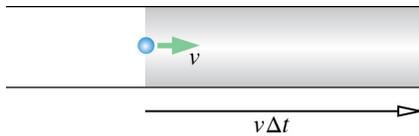


Figura S1.5 Uma molécula que deixará o tubo em um tempo Δt precisa estar a uma distância máxima $v\Delta t$ da extremidade.

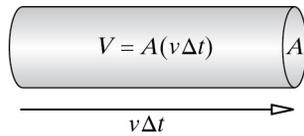


Figura S1.6 Volume que contém as moléculas que deixarão o tubo em um tempo Δt .

Já que ao final queremos poder determinar a taxa com que um gás vaza através de um furo em um recipiente, calcularemos quantas moléculas deixam o tubo durante um curto intervalo de tempo Δt . Para que uma molécula que se move com rapidez v possa alcançar a extremidade direita do tubo nesse intervalo de tempo Δt , ela deve estar a uma distância máxima $v\Delta t$ da extremidade (figura S1.5).

Como a área de seção transversal é A , o volume V de tubo que contém apenas aquelas moléculas que deixarão o tubo durante o intervalo de tempo Δt é simplesmente $Av\Delta t$; veja a figura S1.6.

Há n moléculas por m^3 no interior do tubo e $N = nV$ moléculas no volume V . Logo, o número N de moléculas que deixarão o tubo durante o intervalo de tempo Δt é

$$N = nV = n(Av\Delta t)$$

Dividindo pelo intervalo de tempo Δt , chegamos ao seguinte resultado:

$$\text{número de moléculas cruzando a área } A \text{ por segundo} = nAv$$

Isso se aplica ao caso unidirecional; todas as moléculas possuem a mesma rapidez.

QUESTÃO Essa equação faz sentido? O que você esperaria se aumentasse o número de moléculas por metro cúbico, ou a área de seção transversal, ou a rapidez?

A equação faz mesmo sentido. Quanto mais moléculas por unidade de volume ($n = N/V$), mais moléculas alcançarão a extremidade direita do tubo por unidade de tempo. Quanto maior a área de seção transversal (A), mais moléculas passarão através da área por unidade de tempo. Quanto mais rápido as moléculas movem-se (v), mais moléculas de posições mais distantes podem alcançar a extremidade do tubo em um dado intervalo de tempo. As unidades estão corretas: $(\text{moléculas}/\text{m}^3)(\text{m}^2)(\text{m}/\text{s}) = \text{moléculas}/\text{s}$.

O efeito de diferentes valores de rapidez

Precisamos levar em conta que as moléculas do gás não têm todas a mesma rapidez v . Suponha que n_1 moléculas por unidade de volume tenham rapidez aproximadamente igual a v_1 , n_2 moléculas por unidade de volume tenham rapidez aproximadamente igual a v_2 , e assim por diante. O número de moléculas que cruzam uma área A por segundo é

$$n_1Av_1 + n_2Av_2 + \dots$$

Ponderando cada rapidez diferente pelo número de moléculas por metro cúbico que têm aproximadamente aquela rapidez, a rapidez média de todas as moléculas é por definição a seguinte:

$$\bar{v} = \frac{n_1v_1 + n_2v_2 + \dots}{n}$$

Portanto,

$$n_1Av_1 + n_2Av_2 + \dots = nA\bar{v}$$

Uma barra horizontal sobre um símbolo é uma notação padrão para “média”, e \bar{v} significa rapidez média.

Finalmente, temos uma equação válida para o número de moléculas em um escoamento unidirecional que deixam a extremidade direita do tubo, mesmo em uma situação em que elas possuem uma distribuição de diferentes valores de rapidez:

NÚMERO DE MOLÉCULAS CRUZANDO UMA ÁREA A POR SEGUNDO (CASO UNIDIRECIONAL)

$$\text{taxa no escoamento 1D} = nA\bar{v}$$

Isso é válido para escoamento unidirecional; as moléculas têm vários valores de rapidez.

Um gás “unidirecional” pode parecer um tanto sem sentido, mas essa equação de fato aplica-se a escoamentos unidirecionais reais como o escoamento da água ou de um gás através de um cano ou o fluxo de elétrons através de um fio de cobre em um circuito elétrico.

Um gás tridimensional

Um modelo mais realista de um gás em um recipiente fechado teria aproximadamente números iguais de moléculas movendo-se para a esquerda e para a direita em um tubo, caso em que o número de moléculas deixando a extremidade direita do tubo seria apenas $\frac{1}{2}nA\bar{v}$. Em um gás tridimensional real, as moléculas movem-se em todas as direções. Somente aquelas moléculas que se deslocam com orientação $+x$ podem passar através de um furo localizado à direita, mas não aquelas deslocando-se na orientação $-x$ ou nas orientações $\pm y$ ou $\pm z$. As moléculas deslocam-se aleatoriamente em todas as seis orientações, de modo que poderíamos esperar que nossa equação tivesse um fator de $1/6$.

Entretanto, o fator correto é $1/4$, que vem de uma média detalhada sobre todas as orientações e está relacionado ao nosso uso da rapidez (magnitude da velocidade) média, ao invés das componentes v_x , v_y ou v_z da velocidade. Não queremos nos demorar na matemática relativamente sofisticada necessária para provar isso, de modo que apenas enunciamos que o fator é $1/4$ ao invés de $1/6$. (Você pode encontrar a dedução completa em livros de mecânica estatística.)

NÚMERO DE MOLÉCULAS CRUZANDO UMA ÁREA A POR SEGUNDO (CASO TRIDIMENSIONAL)

$$\text{taxa no escoamento 3D} = \frac{1}{4}nA\bar{v}$$

Isso é válido para escoamento tridimensional; as moléculas têm várias velocidades.

EXEMPLO

Vazamento através de um furo em um balão

Nas condições normais de temperatura e pressão, a que taxa o hélio escapa de um balão através de um furo de 1 mm de diâmetro? Como vimos no capítulo 12, a rapidez média \bar{v} de átomos de hélio em temperaturas usuais é de cerca de 1200 m/s.

Solução

Anteriormente calculamos que nas CNTP $n = 2,68 \times 10^{25}$ moléculas por metro cúbico. Portanto, a taxa de vazamento é

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}nA\bar{v} &= \frac{1}{4} \left(2,68 \times 10^{25} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3} \right) (\pi(0,5 \times 10^{-3} \text{ m})^2) (1200 \text{ m/s}) \\ &= 6,3 \times 10^{21} \text{ moléculas/s; cerca de } 0,01 \text{ moles/s} \end{aligned}$$

Resfriamento do gás

Há uma interessante e importante consequência do gás escapar através de um furo. Se você revisar as deduções das equações, verá que moléculas mais rápidas escapam de forma desproporcional a seus números. Moléculas mais rápidas podem estar mais distantes do furo do que moléculas mais lentas e ainda assim escapar através do furo no curto intervalo de tempo seguinte. Como resultado, a distribuição da rapidez das moléculas no interior do recipiente torna-se algo esvaziada em altos valores de rapidez.

Ponto de verificação 1 O que você pode dizer sobre a temperatura do gás no interior do recipiente à medida que o gás escapa? Por quê?

EXEMPLO Vazamento de um balão

Um balão de festa cheio de hélio tem cerca de 30 cm de diâmetro. O volume de uma esfera é $\frac{4}{3}\pi r^3$, em que r é o raio da esfera. No exemplo anterior, determinamos que a taxa inicial de vazamento através de um furo circular de 1 mm de diâmetro é $6,3 \times 10^{21}$ moléculas/s. **(a)** Se o hélio escapasse a uma taxa constante igual à taxa inicial, quanto tempo aproximadamente levaria para que todo o hélio vazasse? **(b)** À medida que o hélio escapa, o balão murcha, e o número de átomos de hélio por metro cúbico n permanece aproximadamente constante, e nesse caso nossa análise é bastante boa. Entretanto, lembre-se de que a temperatura do gás cai em virtude da perda preferencial de átomos rápidos. Esse efeito faria o tempo até o esvaziamento aumentar ou diminuir com relação ao valor que você calculou na parte (a)?

Solução **(a)** A taxa de vazamento era de $6,3 \times 10^{21}$ átomos por segundo. Calcule o número de átomos de hélio originalmente no balão:

$$\frac{4}{3}\pi(0,3 \text{ m})^3 \left(\frac{6 \times 10^{23} \text{ átomos}}{22,4 \times 10^3 \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{1 \times 10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3} \right) = 3 \times 10^{24} \text{ átomos}$$

Supondo uma taxa constante:

$$\frac{3 \times 10^{24} \text{ átomos}}{6,3 \times 10^{21} \text{ átomos/s}} = 500 \text{ s}$$

(b) Com a perda preferencial de átomos rápidos, a distribuição da rapidez no interior do balão desloca-se para menores valores de rapidez (correspondentes a menores temperaturas). Se a rapidez média é menor, a taxa de vazamento é menor, e levaria mais tempo para o balão esvaziar do que o calculado na parte (a), em que supusemos uma taxa de vazamento constante.

Implicitamente realizamos a análise no vácuo. Se o balão estiver no ar, moléculas de ar entram no balão através do mesmo furo.

Quando você enche um balão comum de borracha, a pressão é maior que uma atmosfera, o que significa uma maior densidade numérica n mas também uma taxa de vazamento, proporcional a n , igualmente mais alta. Em primeira aproximação, a densidade não importa nessa estimativa do tempo de esvaziamento. Note também que muitas vezes quando você fura um balão ele se rasga, criando uma grande abertura; não é esse o caso que estamos considerando.

Ponto de verificação 2 Uma espaçonave contendo ar nas CNTP é atingida por um micrometeorito que causa um furo de 2 mm de diâmetro. Calcule a taxa inicial com que o ar escapa através do furo, em número de moléculas de ar deixando a espaçonave por segundo. No capítulo 12 descobrimos que a rapidez média das moléculas de ar nas CNTP é de cerca de 500 m/s.

S1.3 LIVRE CAMINHO MÉDIO

Suponha que insiramos, em alguma posição no hélio gasoso, uma molécula especial cujos movimentos possamos acompanhar. Por exemplo, poderia ser uma molécula de perfume. Em média, que distância a molécula percorre antes de colidir com uma molécula do gás? A distância média entre colisões é chamada de “livre caminho médio”. Ela desempenha um papel importante em muitos fenômenos, incluindo a criação de descargas elétricas no ar (discutida no volume II deste livro-texto).

Um cálculo aproximado do livre caminho médio baseia-se em um argumento geométrico simples. Desenhe um cilindro ao longo da direção de movimento da

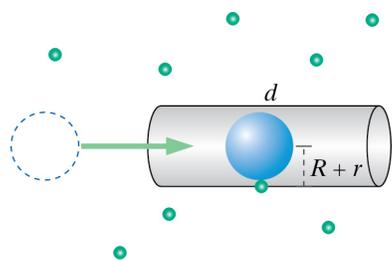


Figura S1.7 Se uma “molécula especial” (azul) adentrar um cilindro de comprimento d e raio $R + r$, colidirá com uma molécula de gás (verde).

molécula especial, com comprimento d e raio $R + r$, em que R é o raio da molécula especial e r é o raio da molécula de gás, como mostrado nas figuras S1.7 e S1.8.

O significado geométrico desse cilindro é que se a trajetória da molécula especial passar a uma distância máxima de um raio molecular de uma molécula de gás, haverá uma colisão, de modo que qualquer molécula de gás cujo centro esteja no interior do cilindro será atingida. Qual precisa ser o comprimento do cilindro para que haja uma colisão?

Definimos d como a distância média que a molécula especial percorrerá antes de colidir com outra molécula, de modo que o cilindro desenhado na figura S1.7 deveria conter em média uma molécula de gás. A área de seção transversal do cilindro é $A \approx \pi(R + r)^2$ e o volume do cilindro é Ad . Se n indica o número de moléculas de gás por metro cúbico, podemos escrever uma equação envolvendo o livre caminho médio:

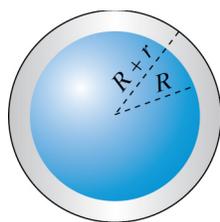


Figura S1.8 Vista de uma extremidade do cilindro.

LIVRE CAMINHO MÉDIO

$$d \approx \frac{1}{nA}$$

$$A \approx \pi(R + r)^2; \text{ veja a figura S1.7.}$$

Nesse cálculo, estamos ignorando alguns efeitos sutis, mas a análise nos fornece o quadro principal: o livre caminho médio é tanto menor quanto maior a densidade ou o tamanho molecular.

EXEMPLO

Livre caminho médio no ar

Para ter uma ideia da ordem de grandeza de um livre caminho médio típico, suponha que uma molécula de N_2 no ar tenha um raio aproximado de 2×10^{-10} m (o raio aproximado de um dos átomos do N_2 sendo 1×10^{-10} m), e estime o livre caminho médio d de uma molécula de N_2 movendo-se através do ar.

Solução

$$n = 2,68 \times 10^{25} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3}$$

$$A \approx \pi(2 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$d \approx \frac{1}{nA} \approx \frac{1}{\left(2,68 \times 10^{25} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3}\right) (5 \times 10^{-19} \text{ m}^2)}$$

$$d \approx 7 \times 10^{-8} \text{ m}$$

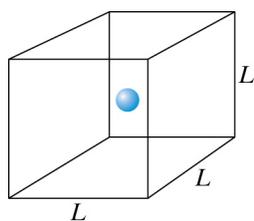


Figura S1.9 O volume de ar ocupado em média por uma molécula.

Ponto de verificação 3 É interessante comparar o livre caminho médio de cerca de 7×10^{-8} m com o espaçamento médio L entre moléculas de ar, que corresponde à raiz cúbica do volume médio ocupado por uma molécula (figura S1.9). Calcule L . Você ficará surpreso em descobrir que o livre caminho médio d é muito maior que o espaçamento molecular médio L . As moléculas representam alvos bastante pequenos.

S1.4 PRESSÃO E TEMPERATURA

Podemos utilizar ideias estatísticas para relacionar o que sabemos sobre o movimento das moléculas em um gás à pressão que o gás exerce sobre o recipiente que o contém. Consideraremos um recipiente fechado, com a energia do gás constante.

Em um balão de festa, átomos de hélio atingem continuamente as paredes de borracha do balão. Em um exemplo anterior descobrimos que nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão) cerca de 6×10^{21} átomos de hélio escapam a cada segundo através de uma seção do balão com 1 mm de diâmetro. Isso significa que em

um recipiente fechado 6×10^{21} átomos de hélio por segundo atingem cada porção de 1 mm de diâmetro das paredes do recipiente.

O efeito médio desse bombardeio, tomado sobre o tempo e o espaço, é uma força média exercida sobre cada milímetro quadrado do recipiente. Essa força média por unidade de área é chamada de “pressão” P e é medida em N/m^2 , unidade também chamada de “pascal”. Vamos calcular o valor da pressão em termos da rapidez média dos átomos de hélio, estabelecendo assim uma conexão entre o comportamento microscópico dos átomos de hélio e a pressão macroscópica média, tomada sobre o tempo e o espaço.

Em média, um átomo de hélio é rebatido em uma parede sem mudança de energia cinética. Enfatizamos que esse é um comportamento médio. Pode acontecer de um átomo individual ganhar ou perder energia cinética na colisão com um átomo vibrante na parede do recipiente, mas se o recipiente não está sendo aquecido ou resfriado, a distribuição de velocidades no gás não se altera, e em média os átomos de hélio são rebatidos na parede com a mesma energia cinética que possuíam logo antes de atingirem a parede (figura S1.10).

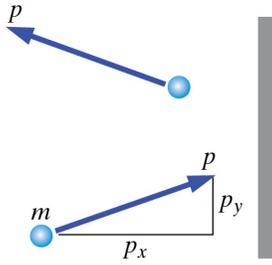


Figura S1.10 Em média, um átomo é rebatido na parede sem mudança de rapidez.

QUESTÃO Se a energia cinética não se altera quando um átomo é rebatido na parede, há alguma variação no momento do átomo?

Ao contrário da energia cinética, o momento é uma quantidade vetorial, e há uma grande variação na componente x do momento, perpendicular à parede, de $+p_x$ para $-p_x$. (Não há variação na componente y , paralela à parede.) Logo, a variação no momento do átomo de hélio é $\Delta p_{x,\text{hélio}} = -2p_x$.

QUESTÃO O que provocou essa variação no momento do átomo de hélio?

É necessária uma força para alterar o momento de um objeto. Nesse caso, a força foi aplicada pela parede do recipiente (ou, mais precisamente, por um átomo na parede do recipiente). Pelo princípio da reciprocidade (a terceira lei de Newton), o átomo de hélio deve ter aplicado uma força igual e oposta sobre a parede (ou, mais precisamente, sobre um átomo na parede do recipiente). Portanto, a parede deve ter adquirido uma quantidade de momento $\Delta p_{x,\text{parede}} = 2p_x$.

Se pudéssemos calcular o tempo médio Δt entre colisões de átomos de hélio com uma pequena área A da parede, poderíamos expressar a pressão (força por unidade de área) da seguinte forma, já que $d\vec{p}/dt = \vec{F}$:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta p_x}{\Delta t}$$

Supondo uma orientação e uma rapidez

Já sabemos que, se há n_+ átomos de hélio por unidade de volume que possuem uma componente x da velocidade igual a $v_x > 0$ (ou seja, movem-se na direção $+x$ até a parede), o número de tais átomos que atingem uma área A da parede em um tempo Δt é $n_+ A v_x \Delta t$. Portanto, o tempo médio entre colisões é

$$\Delta t = 1/(n_+ A v_x)$$

e obtemos

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta p_x}{\left(\frac{1}{n_+ A v_x}\right)} = (n_+ v_x)(2p_x) = 2n_+ \left(\frac{p_x}{m}\right) p_x = 2n_+ \frac{p_x^2}{m}$$

Um argumento alternativo

Alternativamente, podemos dizer que n_+Av_x átomos de hélio com essa componente x da velocidade atingem a área A a cada segundo, e cada uma delas transfere $2p_x$ de momento para a parede, de modo que a transferência total de momento para a parede por segundo é

$$(\text{número de colisões por segundo})(\text{transferência de momento por colisão}) = (n_+Av_x)(2p_x)$$

Dividindo por A para obter a força por unidade de área, você chega novamente a

$$P = (n_+v_x)(2p_x) = 2n_+\frac{p_x^2}{m}$$

Levando em conta a distribuição de velocidades

Na verdade, essa é apenas a contribuição para a pressão oferecida pelos átomos que possuem esse valor particular de $v_x > 0$. Em média, apenas metade dos átomos deslocam-se na direção $+x$, de modo que substituímos n_+ por $n/2$, sendo n o número de átomos por metro cúbico (deslocando-se tanto na direção $+x$ quanto na $-x$).

$$P = 2n_+\frac{p_x^2}{m} = n\frac{p_x^2}{m}$$

Também precisamos tomar médias sobre os átomos lentos e rápidos:

$$P = n\frac{\overline{p_x^2}}{m}$$

Explicaremos o que queremos dizer com essa média. Suponha que n_1 átomos por unidade de volume tenham componentes x do momento aproximadamente iguais a p_{x1} , n_2 átomos por unidade de volume tenham componentes x do momento aproximadamente iguais a p_{x2} , e assim por diante. A pressão é

$$P = n_1\left(\frac{p_{x1}^2}{m}\right) + n_2\left(\frac{p_{x2}^2}{m}\right) + \dots$$

Ponderando cada valor diferente de p_x^2 pelo número de átomos por metro cúbico que possuem aquele valor aproximado, o valor médio de p_x^2 para todos os átomos é por definição o seguinte:

$$\overline{p_x^2} = \frac{n_1p_{x1}^2 + n_2p_{x2}^2 + \dots}{n}$$

de modo que temos $n_1p_{x1}^2 + n_2p_{x2}^2 + \dots = n\overline{p_x^2}$. Portanto, podemos escrever

$$P = n_1\left(\frac{p_{x1}^2}{m}\right) + n_2\left(\frac{p_{x2}^2}{m}\right) + \dots = n\frac{\overline{p_x^2}}{m}$$

Levando em conta a orientação

Podemos reexpressar a pressão em termos da magnitude p do momento ao invés de p_x , pelos seguintes passos:

$$\text{Primeiro, note que } p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}, \text{ ou } p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2.$$

Segundo, como os átomos espalham-se em direções aleatórias, não deve haver diferença em tomar médias nas direções x , y ou z , de modo que $\overline{p_x^2} = \overline{p_y^2} = \overline{p_z^2}$, o que implica que $\overline{p^2} = 3\overline{p_x^2}$.

Levando em conta esses fatores, ao invés de $P = n \frac{\overline{p_x^2}}{m}$ podemos escrever o seguinte importante resultado:

PRESSÃO DE UM GÁS EM TERMOS DE QUANTIDADES ATÔMICAS

$$P = \frac{1}{3} n \frac{\overline{p^2}}{m}$$

QUESTÃO Reveja a linha de raciocínio que nos levou a esse resultado, e reflita sobre a natureza do argumento. Sem se importar com os detalhes, tente resumir os principais passos que levam a esse resultado.

Chegamos a esse resultado combinando dois efeitos: o número de moléculas que atingem uma área por segundo é proporcional a v , e a transferência de momento também é proporcional a v . Assim a força por unidade de área é proporcional a v^2 .

Deduzimos a pressão considerando os efeitos das moléculas que atingem as paredes, mas o resultado aplica-se para todo o gás, já que se você inserir algum objeto em qualquer posição no gás ele experimentará a mesma pressão.

A lei dos gases ideais

É útil reescrever nosso resultado para a pressão, fatorando o termo $\overline{p^2}/(2m)$, que corresponde à energia cinética translacional K_{trans} de uma molécula de massa m :

$$P = \frac{2}{3} n \left(\frac{\overline{p^2}}{2m} \right) = \frac{2}{3} n \overline{K}_{\text{trans}}$$

A pressão de um gás é proporcional à densidade numérica (o número de moléculas por metro cúbico, N/V), e proporcional à energia cinética translacional média das moléculas do gás. Isso nos fornece uma conexão com a temperatura, porque concluímos no capítulo 12 que $\overline{K}_{\text{trans}} = \frac{3}{2} k_B T$.

Substituindo na equação da pressão, obtemos $P = \frac{2}{3} n \overline{K}_{\text{trans}} = \frac{2}{3} n \left(\frac{3}{2} k_B T \right) = nk_B T$, que relaciona a pressão à temperatura e é chamada de lei dos gases ideais:

VERSÃO MICROSCÓPICA DA LEI DOS GASES IDEAIS

$$P = nk_B T$$

Ponto de verificação 4 Descobrimos que, nas CNTP, $n = 2,68 \times 10^{25}$ moléculas por m^3 . Calcule o valor de uma atmosfera de pressão em unidades de N/m^2 .

A lei macroscópica dos gases ideais

Podemos comparar nossa versão microscópica da lei dos gases com experimentos que medem as propriedades macroscópicas dos gases. Para gases com densidades substancialmente baixas, medidas da pressão para todos os gases (hélio, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, etc.) são bem resumidas pela lei macroscópica dos gases ideais, que você provavelmente já conhece da química, e que descreve o comportamento observado de qualquer gás rarefeito:

VERSÃO MACROSCÓPICA DA LEI DOS GASES IDEAIS

$$PV = (\text{número de moles})RT$$

R é a “constante dos gases” (8,3 J/K/mole).

Para comparar com nossa previsão microscópica, podemos converter essa versão macroscópica da lei dos gases ideais em uma versão que envolve quantidades microscópicas:

$$P = \frac{(\text{número de moles})RT}{V}$$

$$\text{número de moles} = \frac{(\text{número de moléculas})}{(6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol})} = \frac{N}{6,02 \times 10^{23}}$$

em que N é o número de moléculas no gás. Portanto temos

$$P = \left(\frac{N}{6,02 \times 10^{23}} \right) \frac{RT}{V} = \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{R}{6,02 \times 10^{23}} \right) T$$

Isso é simplesmente $P = nk_B T$, em que $n = N/V$ e $R/6,02 \times 10^{23}$ é a constante de Boltzmann k_B :

$$k_B = \frac{R}{6,02 \times 10^{23}} = \frac{8,3 \text{ J/K/mole}}{6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Advertência sobre o significado de n

Às vezes a lei dos gases ideais é escrita na forma $PV = nRT$, em que n é o número de moles ao invés do número de moléculas por metro cúbico, $n = N/V$. Nas raras ocasiões em que precisarmos nos referir ao número de moles, escreveremos essa quantidade explicitamente como “número de moles”.

Temperatura a partir da entropia ou a partir da lei dos gases ideais

No capítulo 12 encontramos a relação $\bar{K}_{\text{trans}} = \frac{3}{2}k_B T$, com base na distribuição de Boltzmann aplicada a um gás rarefeito. A distribuição de Boltzmann, por sua vez, é baseada na definição da mecânica estatística para a temperatura em termos da entropia, $1/T = dS/dE$.

Quando inserimos $\bar{K}_{\text{trans}} = \frac{3}{2}k_B T$ no resultado da teoria cinética para a pressão, $P = \frac{1}{3}n(\bar{p}^2/m)$, obtivemos a versão molecular da lei dos gases ideais, $P = nk_B T$, que mostramos ser equivalente à versão macroscópica da lei dos gases ideais, $P = (\text{número de moles})RT/V$.

Gases rarefeitos são bem descritos pela lei dos gases ideais, e por essa razão os gases são utilizados para produzir termômetros precisos. Você mede a pressão P e o volume V de um número conhecido de moles de um gás rarefeito e determina a temperatura a partir da lei macroscópica dos gases ideais:

$$T = \frac{PV}{(\text{número de moles})R} \quad (\text{termômetro de gás})$$

O fato de podermos partir de $1/T = dS/dE$ e deduzir a lei dos gases ideais prova que a temperatura medida por um termômetro de gás é exatamente a mesma que a “temperatura termodinâmica” definida em termos da entropia.

Gases reais

Nossa análise funciona bem para gases rarefeitos. Para gases densos, há duas complicações principais. Primeiramente, as próprias moléculas ocupam uma fração considerável do espaço, de modo que o volume efetivo é menor que o volume geométrico, e V na lei dos gases deve ser substituído por um valor inferior.

Em segundo lugar, em altas densidades as forças elétricas de curto alcance entre moléculas têm algum efeito. Nesse contexto, essas forças intermoleculares são chamadas de “forças de van der Waals”, que correspondem ao gradiente da energia potencial interatômica discutida no capítulo 7. Em um gás rarefeito, quase toda a

energia é cinética, mas em um gás denso uma parte da energia vai para a energia configuracional associada à energia potencial interatômica. O efeito é que na lei dos gases a pressão P deve ser substituída por um valor inferior.

Quando esses dois efeitos são levados em conta, a equação de “van der Waals” resultante ajusta os dados experimentais bastante bem para todas as densidades de um gás, embora as correções sejam diferentes para diferentes gases, em virtude de diferenças nos tamanhos moleculares e nas forças intermoleculares.

Energia de um gás diatômico

A equação para a energia cinética translacional média $\bar{K}_{\text{trans}} = \frac{3}{2}k_B T$ é válida mesmo para um gás de moléculas com vários átomos, como o nitrogênio (N_2) ou o oxigênio (O_2). Entretanto, como você se lembrará do capítulo 9, essa energia cinética translacional é apenas uma parte da energia total da molécula. Além da energia translacional, uma molécula diatômica pode possuir energia rotacional e vibracional em relação ao centro de massa (figura S1.11), de modo que a energia contém termos adicionais. Escrevemos a energia de uma molécula diatômica da seguinte maneira:

$$K_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + Mgy_{\text{CM}}$$

O ponto chave, como discutido no capítulo 12, é que a energia média de uma molécula diatômica é maior que a energia média de um átomo em um gás monoatômico à mesma temperatura. Para um gás monoatômico como o hélio, a energia total média por molécula é simplesmente $\bar{K}_{\text{trans}} = \frac{3}{2}k_B T$.

Aplicação: peso de um gás em uma caixa

No capítulo 12, utilizamos o fator de Boltzmann para encontrar a densidade numérica como função da altura, $n \propto e^{-mgy/k_B T}$. A partir disso podemos determinar a pressão como função da altura, o que torna possível entender algo que de outro modo seria estranho quando pesamos uma caixa que contém um gás (figura S1.12). Vamos fazer a pesagem no vácuo, de modo a não termos que nos preocupar com forças de empuxo produzidas pelo ar circundante. Definitivamente, a caixa pesa mais na balança se contém gás do que se está vazia. De fato, se a massa de gás é M , o peso adicional é Mg , porque o Princípio do Momento para sistemas de muitas partículas envolve a força resultante sobre um sistema, e a contribuição gravitacional para a força resultante é a soma Mg das forças gravitacionais sobre cada molécula individual de gás na caixa.

Isso parece razoável até você pensar sobre os detalhes do que acontece no interior da caixa. Em um instante qualquer, a vasta maioria das moléculas de gás não está tocando a caixa! Além disso, algumas das moléculas do gás estão colidindo com o topo da caixa, exercendo sobre ela uma força para cima. Como essas moléculas podem contribuir para o peso medido pela balança? Qual é o mecanismo que faz o Princípio do Momento funcionar corretamente para esse sistema de muitas partículas?

A densidade numérica n na base da caixa é levemente maior do que a densidade numérica no topo da caixa, se todo o gás está à mesma temperatura, o que é uma boa suposição na maioria das situações. Portanto, a pressão $P = nk_B T$ é maior na base que no topo. Vamos calcular as componentes y das forças associadas a essas pressões ligeiramente diferentes, sendo A a área do topo (e da base) da caixa, e h a altura da caixa (figura S1.13).

$$F_{\text{res},y} = P_{\text{topo}}A - P_{\text{base}}A = A \Delta P$$

em que ΔP é a diferença de pressão no interior da caixa entre a base e o topo. Podemos calcular ΔP diretamente, partindo do fato de que para uma pequena variação de altura Δy temos

$$\frac{\Delta P}{\Delta y} \approx \frac{dP}{dy}, \quad \text{logo} \quad \Delta P \approx \frac{dP}{dy} \Delta y$$

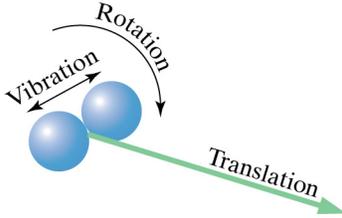


Figura S1.11 Energia de uma molécula de oxigênio. [Rotação] [Vibração] [Translação]

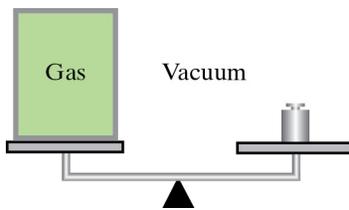


Figura S1.12 Pesando uma caixa que contém um gás. [Gás] [Vácuo]

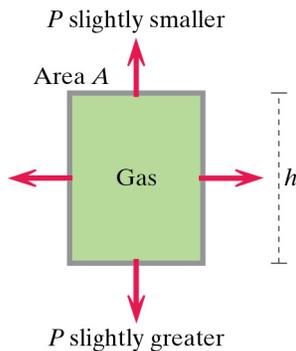


Figura S1.13 A força associada à pressão do gás sobre o topo da caixa difere ligeiramente da força sobre a base da caixa. [P ligeiramente menor] [Área A] [Gás] [P ligeiramente maior]

Se pudermos calcular dP/dy , poderemos determinar a pequena diferença de pressão ΔP . Como $P = nk_B T$, a dependência da pressão com a altura é a mesma que para a densidade numérica (a uma temperatura constante), e podemos escrever

$$\frac{dP}{dy} = \frac{d}{dy} \left(P_{\text{base}} e^{-mgy/k_B T} \right)$$

$$\frac{dP}{dy} = P_{\text{base}} e^{-mgy/k_B T} \left(-\frac{mg}{k_B T} \right) \approx -P_{\text{base}} \left(\frac{mg}{k_B T} \right)$$

porque o fator $e^{-mgy/k_B T}$ é muito próximo de 1. O resultado é negativo porque a força que o gás exerce sobre o topo da caixa é inferior à força sobre a base. Escolhendo $\Delta y = h$, e escrevendo $P_{\text{base}} = nk_B T$, obtemos o seguinte resultado para ΔP :

$$\Delta P = \frac{dP}{dy} \Delta y \approx -nk_B T \left[\frac{mg}{k_B T} \right] h = -nmgh$$

Agora que conhecemos a diferença de pressão, podemos calcular a componente y da força resultante:

$$F_{\text{res},y} = A \Delta P = -nmg(Ah)$$

QUESTÃO Ah é o volume V da caixa, e $n = N/V$ é o número de moléculas por m^3 na caixa. Portanto, a que se reduz essa equação?

Temos o notável resultado de que o ar no interior da caixa empurra-a para baixo com uma força igual ao peso combinado Mg de todas as N moléculas na caixa:

$$F_y = -Nmg = -Mg$$

Mostramos que a diferença na média, tomada sobre o tempo e o espaço, da transferência de momento por colisões moleculares com o topo e com a base da caixa é igual ao peso do gás na caixa, como previsto pelo Princípio do Momento para um sistema de muitas partículas. A diferença de pressão é muito pequena, mas, da mesma forma, é muito pequeno o peso do gás. O que é surpreendente é que, em um instante qualquer, relativamente poucas das moléculas estão realmente em contato com a caixa, mas o efeito dessas relativamente poucas moléculas é o mesmo que se estivessem todas repousando sobre a base da caixa.

Você pode pensar da mesma maneira sobre uma caixa cheia de água. A pressão da água é maior na base que no topo, mas com água a diferença é muito grande, em linha com a densidade muito maior da água. De fato, uma coluna de água de apenas 10 m de altura exerce a mesma pressão que aquela produzida por muitos quilômetros de atmosfera.

Considere uma coluna de água de 10 m de altura com área de seção transversal A . A densidade da água é de 1 g/cm^3 , ou $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. A massa total da coluna é a densidade (kg/m^3) vezes o volume $A(10 \text{ m})$, de modo que a pressão sobre a base da coluna é

$$\frac{(1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)A(10 \text{ m})(9,8 \text{ N/kg})}{A} \approx 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

Esse é o mesmo resultado que encontramos para a pressão atmosférica nas CNTP.

QUESTÃO Na discussão anterior a caixa estava no vácuo, mas sob condições normais a caixa que estávamos pesando estaria cercada por ar. Suponha que a caixa tenha paredes finas e estava inicialmente aberta ao ar. Fechamos então a tampa, aprisionando o ar no interior. Considere todas as forças, incluindo as forças de empuxo, e determine qual será a leitura da balança. Seria o peso apenas da caixa, ou da caixa mais o ar?

A balança medirá apenas o peso da caixa, porque o peso do ar é $M_{\text{ar}}g$ e o empuxo é $M_{\text{ar}}g$ para cima.

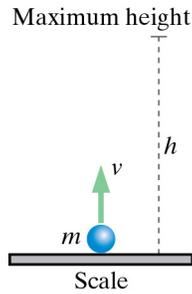


Figura S1.14 A bola acabou de atingir a balança e foi rebatida para cima. [Altura máxima] [Balança]

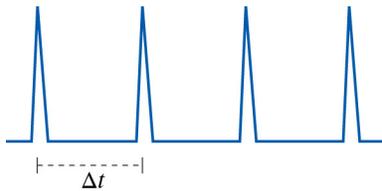


Figura S1.15 Impactos da bola sobre a balança.

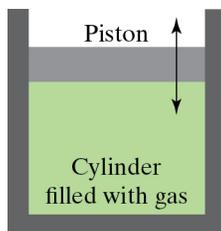


Figura S1.16 Um cilindro com um pistão que pode mover-se verticalmente. [Pistão] [Cilindro preenchido com gás]

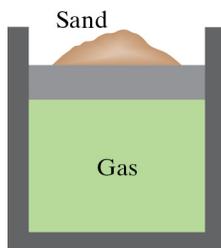


Figura S1.17 O pistão pode ser carregado com quantidades variáveis de areia. [Areia] [Gás]

Aplicação: peso de uma molécula quicando

Há um cálculo relacionado que é curioso. Talvez você tenha feito anteriormente um problema sobre colisões, e nesse caso você já desenvolveu um cálculo semelhante. Considere uma única molécula (no vácuo) que quica para cima e baixo sobre uma balança sem perda relevante de energia. A figura S1.14 mostra uma fotografia do instante em que a molécula acabou de ser rebatida para cima após atingir a balança.

Qual a leitura da balança? Se a balança tiver resposta rápida, veremos breves picos a cada vez que a molécula a atinge (figura S1.15). Vamos determinar qual é a força média ao longo do tempo.

QUESTÃO Quanto tempo leva para a molécula atingir sua maior altura, h , partindo de uma velocidade v ? Qual é então o tempo Δt entre impactos? Qual é a transferência de momento para a balança a cada impacto?

Leva um tempo v/g para subir (para que a rapidez diminua de v até 0 com aceleração $-g$) e outro tempo v/g para cair, de modo que o tempo entre impactos é $\Delta t = 2v/g$. Cada impacto transfere uma quantidade de momento $\Delta P = 2mv$. Portanto, a média temporal da força é

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{2mv}{2v/g} = mg$$

Se a balança é lenta, e não pode responder em um tempo tão curto quanto $\Delta t = 2v/g$, a balança registrará simplesmente o valor mg , tal como se a molécula estivesse repousando sobre a balança.

S1.5 TRANSFERÊNCIAS DE ENERGIA

Nesta seção, oferecemos uma análise das transferências de energia entre um gás e seu entorno. Abordaremos questões como as seguintes: quanta energia Q transferida por diferença de temperatura (calor) é necessária para elevar a temperatura de um gás em um grau (a capacidade térmica do gás)? Como a temperatura de um gás varia quando você o comprime rapidamente? As respostas a essas questões dependem do tipo de gás envolvido?

Precisamos de um aparato que nos permita controlar o fluxo de energia para dentro e para fora do gás, na forma de trabalho W ou de transferência de energia Q . Utilizaremos um sistema que consiste de um recipiente cilíndrico contendo gás e tampado por um pistão que pode mover-se para cima ou para baixo com pequeno atrito, mas que fornece vedação suficiente para impedir que o gás vaze (figura S1.16). Isso é semelhante a um cilindro em um motor de automóvel, em que se insere uma mistura de vapor de gasolina e ar. A ignição da mistura é induzida por uma descarga, e as reações químicas promovem uma rápida e intensa elevação da temperatura e da pressão. O pistão é empurrado para cima, girando um eixo que por sua vez impele as rodas.

Força e pressão

A figura S1.17 mostra um cilindro com um pistão que se move verticalmente, sobre o qual podemos depositar quantidades variáveis de areia para controlar a pressão do gás aprisionado, de modo a poder realizar quantidades controladas de trabalho sobre o gás. Também colocaremos o cilindro em contato com objetos quentes ou frios e permitiremos a transferência de energia para dentro ou para fora do cilindro.

QUESTÃO Considere por um momento o pistão mais a areia como o sistema de interesse e pense sobre as forças que atuam sobre o sistema.

Um diagrama de corpo livre para o sistema pistão + areia (figura S1.18) inclui as forças gravitacionais para baixo sobre o pistão (Mg) e sobre a areia (mg), uma força para cima, resultante de uma média sobre o tempo e o espaço, em virtude da pressão

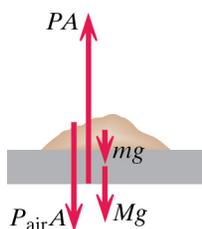


Figura S1.18 Forças sobre o sistema pistão + areia.

do gás aprisionado sobre a superfície inferior do pistão, e uma força para baixo, resultante de uma média sobre o tempo e o espaço, em virtude da pressão da atmosfera externa sobre a superfície superior do sistema.

Como pressão é força por unidade de área, a força para cima é PA , em que A é a área superficial da base do pistão. Analogamente, a força para baixo exercida pela atmosfera externa é $P_{\text{ar}}A$. Essas forças relacionadas a pressões não são realmente contínuas, já que são resultantes de colisões de moléculas individuais de gás com o pistão e a areia. Entretanto, a taxa de colisões sobre a área do pistão é tão extraordinariamente alta que a força parece essencialmente constante. Por exemplo, no ponto de verificação 2 você determinou que nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão, em média, cerca de 6×10^{21} átomos de hélio atingem uma pequena seção de 1 mm de diâmetro a cada segundo.

QUESTÃO No equilíbrio mecânico (velocidade do pistão constante), determine a pressão do gás no interior do cilindro.

O Princípio do Momento nos diz que no equilíbrio a força resultante sobre o sistema pistão + areia deve ser nula, de onde podemos deduzir que a pressão do gás no interior do cilindro é

$$P = P_{\text{ar}} + \frac{Mg + mg}{A}$$

Uma mudança súbita

Variando a quantidade de areia (m), podemos variar a pressão do gás sob estudo.

QUESTÃO O que acontece se você subitamente acrescentar muita areia?

Se você subitamente acrescentar muita areia ao pistão, há repentinamente uma força resultante apreciável para baixo sobre o sistema pistão + areia: $F_{\text{res}} = P_{\text{ar}}A + Mg + mg - PA \neq 0$. O pistão começa a ganhar velocidade para baixo. À medida que isso ocorre, ele colide com moléculas de gás e tende a torná-las mais rápidas.

QUESTÃO O que acontece com a temperatura do gás no cilindro?

Como maior rapidez média significa temperatura mais alta, a temperatura do gás começa a aumentar ao mesmo tempo que o volume do gás diminui. Esse é um processo duplo: tanto o aumento da temperatura quanto a diminuição do volume contribuem para o aumento da pressão, já que $P = (N/V) k_B T$. Portanto, a pressão no gás aumenta rapidamente, e ao final haverá um novo equilíbrio com o pistão mais baixo (sustentando mais areia) e uma maior pressão de gás no cilindro.

Entretanto, chegar a um novo equilíbrio é bem complicado. Se não houver atrito ou outra dissipação de energia, o pistão oscilará para baixo e para cima, com a pressão do gás aumentando e diminuindo. É até mesmo possível determinar a “constante de mola” efetiva para o gás e calcular a frequência da oscilação. Entretanto, em qualquer sistema real haverá algum atrito, portanto sabemos que o sistema afinal chegará a uma nova configuração de equilíbrio.

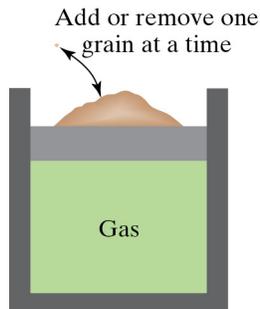


Figura S1.19 Adicionando ou removendo um grão por vez efetuamos uma compressão ou uma expansão “quase-estáticas”. [Adicione ou remova um grão por vez] [Gás]

Processos quase-estáticos

Para evitar esses complicados (embora interessantes) efeitos transientes, estudaremos o que ocorre quando adicionamos areia muito cuidadosamente e muito lentamente, um grão por vez, e admitimos que a nova configuração de equilíbrio é estabelecida quase imediatamente. Isso é chamado uma “compressão quase-estática” porque o sistema está em qualquer instante muito próximo do equilíbrio (figura S1.19). Analogamente, se removemos lentamente um grão por vez, podemos realizar uma “expansão quase-estática”. Note em particular que em nenhum instante o pistão tem uma quantidade significativa de energia cinética, e a energia cinética macroscópica é essencialmente zero em todos os instantes. Claro que há muita energia cinética microscópica nas moléculas de gás, nas moléculas do ar exterior e no movimento térmico dos átomos nas paredes do cilindro, no pistão e na areia.

Suponha que realizemos uma compressão quase-estática demorada, adicionando muitos grãos de areia, um grão por vez, muito lentamente. O pistão desce bastante, a pressão no gás aumenta muito, e o volume do gás diminui muito. Se conhecermos a pressão e o volume, podemos calcular a temperatura utilizando a lei dos gases ideais, $P = (N/V) k_B T$ (supondo que a densidade do gás não seja tão alta que a invalide).

Podemos prever quanto o pistão descerá quando adicionamos uma certa quantidade de areia? Estranhamente, não—ao menos sem conhecer algo a mais sobre esse aparato. Há dois casos extremos que são tanto importantes na prática quanto calculáveis para um gás ideal. Se o aparato for feito de metal (um condutor térmico muito bom) e tiver bom contato térmico com um grande objeto à temperatura T , o processo ocorrerá a uma temperatura praticamente constante, com transferência de energia do gás para o entorno. Se o aparato for feito de vidro (um condutor térmico muito ruim), a temperatura do gás no interior do cilindro aumentará de um modo previsível, com transferência desprezível de energia para o entorno sob forma de calor. Analisaremos ambos os tipos de processo: processos a temperatura constante e processos sem transferência sob forma de calor.

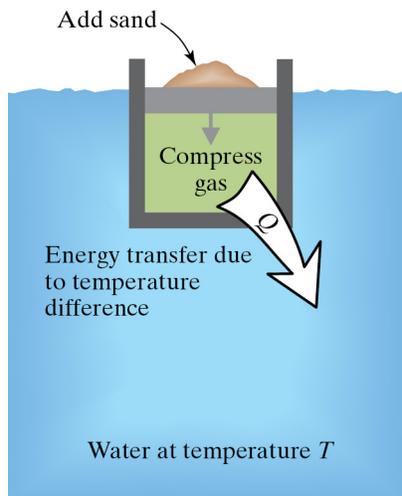


Figura S1.20 Um cilindro de gás imerso em um grande volume de água. [Adicione areia] [Comprima o gás] [Transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura] [Água à temperatura T]

Compressão a temperatura constante (isotérmica)

Suponha que o cilindro seja feito de metal (que é um excelente condutor térmico) e esteja colocado em uma grande banheira com água cuja temperatura é T , como mostrado na figura S1.20.

À medida que comprimimos o gás, sua temperatura começa a aumentar. Entretanto, isso provocará um fluxo de energia do gás para a água, porque sempre que as temperaturas de dois objetos em contato térmico entre si diferem, vimos que há uma transferência de energia do objeto mais quente para o objeto mais frio. De fato, para muitos materiais a taxa de transferência de energia é proporcional à diferença de temperatura—se a diferença de temperatura dobrar, dobrará a taxa com que a energia é transferida do objeto mais quente para o mais frio.

O mecanismo para a transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura é que os átomos no objeto mais quente estão em média movendo-se mais rapidamente que os átomos no objeto mais frio, de modo que nas colisões entre átomos na fronteira entre os dois sistemas é provável que o objeto mais frio ganhe energia e que o objeto mais quente a perca.

A transferência de energia para fora do gás diminuirá sua temperatura, já que a energia total do gás é proporcional à temperatura. Rapidamente a temperatura do gás cairá até a temperatura da água. A temperatura da grande banheira com água, por outro lado, mal mudará como resultado da energia adicionada pelo gás, porque há uma massa muito grande de água a aquecer.

Portanto, toda a compressão quase-estática tem lugar essencialmente à temperatura da água, e a temperatura final do gás é praticamente a mesma que a temperatura inicial do gás. Essa é uma compressão a temperatura constante (também chamada compressão “isotérmica”, que significa simplesmente temperatura constante). Analogamente, podemos lentamente remover areia do pistão e efetuar uma expansão quase-estática a temperatura constante.

QUESTÃO Suponha que a pressão e o volume originais do gás fossem P_1 e V_1 , e que como resultado de um processo a temperatura constante o volume final seja V_2 . Qual é a pressão final P_2 ?

Como a temperatura não se alterou, a partir da lei dos gases ideais, $P = (N/V) k_B T$, podemos deduzir que $P_1 V_1 = P_2 V_2$, e portanto $P_2 = P_1 (V_1/V_2)$.

Energia em uma compressão a temperatura constante

Uma pergunta mais difícil que podemos fazer (e responder!) é a seguinte: quanta energia foi adicionada à água na compressão a temperatura constante?

QUESTÃO Que injeções e retiradas de energia foram efetuadas sobre o gás? Que variação de energia ocorreu no gás?

O pistão realizou trabalho sobre o gás, e houve a transferência de energia Q para fora do gás (e para dentro da água). A força gravitacional da Terra realizou trabalho sobre o gás (já que o centro de massa do gás abaixou), mas esse trabalho é desprezível frente àquele realizado pelo pistão (o rebaixamento do pesado pistão envolve muito mais energia potencial gravitacional que o rebaixamento do gás, de pequena massa).

QUESTÃO A energia total do gás variou (ignorando a pequena variação de energia gravitacional)?

Como a energia total de um gás ideal (incluindo a energia rotacional e vibracional se o gás não for monoatômico) é proporcional à temperatura, e cuidamos de manter a temperatura constante, a energia total do gás não variou. Portanto, temos a seguinte equação de energia para o sistema aberto constituído pelo gás:

$$\Delta(\text{energia do gás}) = (W \text{ pelo pistão}) - (|Q| \text{ que fluiu para a água}) = 0$$

Simbolicamente, $\Delta E_{\text{gás}} = W + Q = 0$, em que Q é negativo (transferência para fora do sistema). Em processos térmicos desse tipo, a equação de energia é chamada de “primeira lei da termodinâmica”.

Se pudermos calcular o trabalho realizado pelo pistão, poderemos igualar o resultado à quantidade de energia Q transferida para a água. O pistão exerce sobre o gás uma força PA (resultante de uma média sobre o tempo e o espaço), em que P é a pressão do gás e A é a área da seção transversal do pistão (figura S1.21).

QUESTÃO Se o pistão cai uma distância h , o trabalho realizado é PAh ?

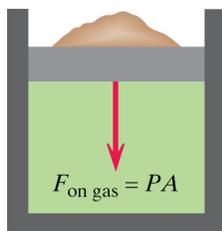


Figura S1.21 Força sobre o gás exercida pelo pistão. [$F_{\text{sobre o gás}} = PA$]

À medida que o pistão cai, a pressão no gás aumenta, logo a força não é constante. Para determinar o trabalho, temos que integrar a força variável ao longo da distância h . Se medirmos x para baixo a partir da posição inicial do pistão, a cada passo dx do trajeto o incremento de trabalho realizado é $PA dx$. Entretanto, $A dx$ é um incremento de volume (área da base A vezes a altura dx), e a variação no volume é negativa. Juntando tudo isso, temos:

TRABALHO REALIZADO POR UM PISTÃO SOBRE UM GÁS

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Verifique o sinal: se o volume diminuir, a integral será negativa, e o sinal negativo à frente da integral torna positivo o trabalho realizado sobre o gás, o que está correto. Inversamente, em uma expansão do gás, a integral é positiva e o trabalho é negativo, porque o gás está realizando trabalho sobre o pistão ao invés do contrário.

QUESTÃO Em uma compressão a temperatura constante (isotérmica), trabalho é realizado sobre o gás. Para onde vai esse fluxo de energia? Como a temperatura permanece constante?

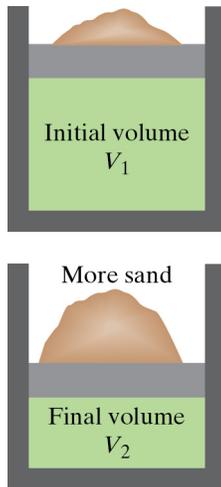


Figura S1.22 O gás é comprimido a temperatura constante T (o cilindro está imerso em uma grande banheira com água à temperatura T). [Volume inicial V_1] [Volume final V_2]

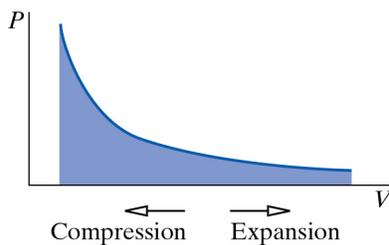


Figura S1.23 Se T é mantida constante, então o produto PV também é constante. [Compressão] [Expansão]

À medida que o pistão desce, provoca aumento da energia média das moléculas de gás que colidem com ele. Portanto, o trabalho começa a elevar a temperatura do gás (maiores valores de rapidez), mas essa temperatura mais alta causa uma transferência de energia Q para fora do cilindro, e para dentro da água, que está a uma temperatura (apenas ligeiramente) mais baixa. O efeito líquido é que a energia flui para o interior do gás na forma de trabalho mecânico, e do gás para a água na forma de transferência de energia Q (calor). Não há variação na energia total do gás, porque a temperatura do gás não variou. A transferência de energia para fora do gás traz a temperatura do gás de volta ao que era antes do pistão em queda tentar aumentá-la.

Agora podemos determinar quantitativamente o trabalho realizado pelo pistão durante a compressão a temperatura constante, que é igual à energia transferida do gás para a água circundante. Adicionamos muita areia, um grão por vez (para manter o equilíbrio quase-estático), e comprimimos o gás do volume inicial V_1 ao volume final V_2 (figura S1.22).

Substitua P por $Nk_B T/V$, sendo T constante:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{Nk_B T}{V} dV$$

$$W = - Nk_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - Nk_B T [\ln V]_{V_1}^{V_2} = - Nk_B T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Como o processo foi uma compressão, V_2 é menor que V_1 . Já que $-\ln(V_2/V_1) = \ln(V_1/V_2)$, temos

$$W_{\text{pelo pistão}} = |Q_{\text{para a água}}| = Nk_B T \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Assim como o símbolo W é normalmente utilizado para “trabalho”, o símbolo Q é normalmente utilizado para “transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura (calor)”. Aqui Q é negativo (retirada de energia).

Representação gráfica

Há uma representação gráfica útil desse processo a temperatura constante. Traçamos a pressão P contra o volume V , como mostrado na figura S1.23, e o processo é representado por uma curva de T constante (que também é uma curva de PV constante, já que $PV = Nk_B T$). A área sob a curva do processo é a integral de PdV . Em uma compressão o volume diminui, de modo que nos movemos para a esquerda no gráfico, e integral é negativa; W é positivo e Q é negativo. Em uma expansão o volume aumenta, nos movemos para a direita no gráfico e a integral é positiva; W é negativo e Q é positivo.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

A primeira lei da termodinâmica

Por razões históricas, em processos térmicos o Princípio da Energia é chamado de “primeira lei da termodinâmica”.

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

$$\Delta E_{\text{sis}} = W + Q$$

No caso particular de uma compressão de um gás ideal a temperatura constante (isotérmica), temos

$$\Delta E_{\text{int}} = W + Q = 0$$

em que E_{int} é a energia “interna” do gás (a soma da energia translacional, rotacional, vibracional e de outros termos de energia de todas as moléculas).

Por razões históricas, muitos livros-texto que discutem física térmica definem W como o trabalho realizado *pelo* sistema ao invés do trabalho realizado *sobre* o sistema, de modo que o sinal de W é invertido. Definimos W como o trabalho realizado sobre o sistema por consistência com outros usos não térmicos do Princípio da Energia.

Capacidade térmica

Fomos capazes de calcular as propriedades importantes de uma compressão a temperatura constante, em que o aparato tinha bom contato térmico com seu entorno. Antes de analisarmos o extremo oposto, em que o aparato está termicamente isolado do seu entorno e não há transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura, revisaremos o conceito de capacidade térmica nesse contexto.

Trave o pistão de modo que o volume do gás não se altere (figura S1.24)), e portanto nenhum trabalho seja realizado ($W = 0$). Coloque o aparato em uma grande banheira com água cuja temperatura seja maior que a temperatura do gás, de modo que a transferência de energia ocorra da água para o gás. Permita que haja uma transferência de energia Q para o gás, em virtude da diferença de temperatura, e observe qual é a variação de temperatura ΔT que ocorre no gás. Definimos a “capacidade térmica específica C_V a volume constante”, medida por molécula, da seguinte forma, em que N , como de costume, é o número total de moléculas no gás:

$$\Delta E_{\text{térmica}} = NC_V \Delta T \quad (\text{volume constante})$$

Como $W = 0$, isso também é igual a Q . Quanto maior a capacidade térmica específica, menor é a variação de temperatura ΔT para uma dada injeção de energia Q .

QUESTÃO Quanto vale C_V para um gás monoatômico como o hélio?

Já que a energia total em um gás monoatômico é $N\bar{K}_{\text{trans}} = \frac{3}{2}Nk_B T$, a transferência de energia Q elevará a energia total do gás de uma quantidade $\frac{3}{2}Nk_B \Delta T$, de modo que $C_V = \frac{3}{2}k_B$. Medidas experimentais da capacidade térmica específica de gases monoatômicos concordam com essa previsão.

Para gases que não são monoatômicos, tais como o nitrogênio (N_2), C_V pode ser maior que $\frac{3}{2}k_B$, porque a energia total pode ser maior que $\frac{3}{2}Nk_B T$ em virtude das energias vibracional e rotacional em relação ao centro de massa da molécula. Antes da mecânica quântica, as previsões teóricas para as contribuições das energias rotacional e vibracional à capacidade térmica específica de gases não concordavam com as medidas experimentais. Esse foi um dos quebra-cabeças afinal resolvidos pela mecânica quântica, como vimos no capítulo 12.

CAPACIDADE TÉRMICA ESPECÍFICA A VOLUME CONSTANTE MEDIDA POR MOLÉCULA

$$C_V = \frac{3}{2}k_B \quad \text{para um gás monoatômico (He, etc.)}$$

$$C_V \geq \frac{3}{2}k_B \quad \text{para outros gases (N}_2\text{, etc.)}$$

Capacidade térmica a pressão constante

Se não travarmos o pistão, mas permitirmos a expansão do gás a pressão constante, a transferência de energia Q para o interior do gás, em virtude de uma diferença de temperatura, não somente eleva a energia do gás de uma quantidade $\Delta E_{\text{térmica}} = NC_V \Delta T$ mas também levanta o pistão, o que envolve uma quantidade de trabalho W (figura S1.25). Definimos a “capacidade térmica específica C_P a pressão constante”,

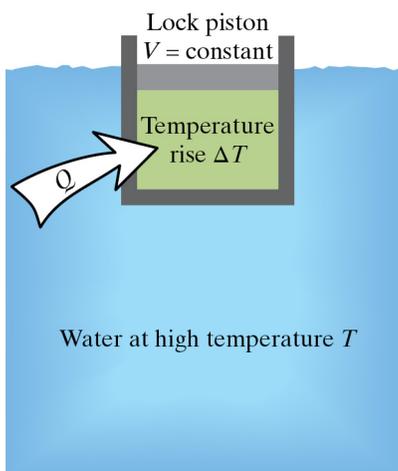


Figura S1.24 Se o pistão está travado, de modo que o volume do gás não se altera, podemos medir C_V para o gás. [Pistão travado] [$V = \text{constante}$] [Elevação de temperatura ΔT] [Água a alta temperatura T]

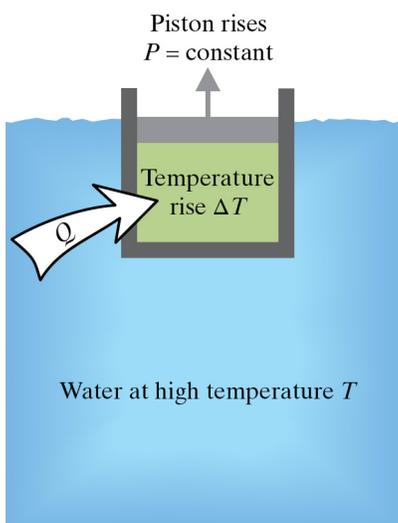


Figura S1.25 Se o pistão está livre para se mover, a pressão no interior do cilindro permanece constante, e podemos medir C_P para o gás. [Pistão sobe] [$P = \text{constante}$] [Elevação de temperatura ΔT] [Água a alta temperatura T]

medida por molécula, da seguinte forma:

$$Q = NC_P\Delta T \quad (\text{pressão constante})$$

Evidentemente, C_P é maior que C_V , porque $NC_P\Delta T = NC_V\Delta T + W$. Podemos calcular o trabalho realizado sobre o pistão pelo gás durante a expansão, que é o negativo do trabalho realizado pelo pistão sobre o gás:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = PV_2 - PV_1 = Nk_B T_2 - Nk_B T_1 = Nk_B \Delta T$$

Portanto, para um gás ideal, há uma relação simples entre C_V e C_P :

$$NC_P\Delta T = NC_V\Delta T + Nk_B\Delta T$$

$$C_P = C_V + k_B$$

Ponto de verificação 5 Para o hélio, qual é a capacidade térmica específica a pressão constante, C_P , medida por molécula?

Capacidade térmica específica molar

A capacidade térmica específica é frequentemente medida por mol ao invés de por molécula. A capacidade térmica específica molar a volume constante para um gás ideal é $C_V = \frac{3}{2}R$, em que R é a constante molar dos gases (8,3 J/K), correspondente a $6 \times 10^{23}k_B$. A capacidade térmica específica molar a pressão constante é $C_P = C_V + R$ para um gás ideal.

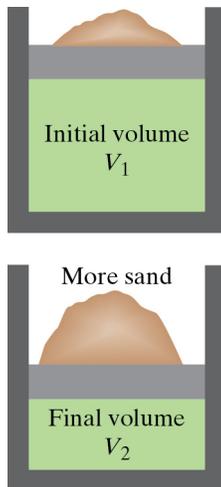


Figura S1.26 Se o cilindro e o pistão são feitos de material isolante, não pode ocorrer troca de calor entre o gás e seu entorno. Isso é chamado de compressão adiabática. [Volume inicial V_1] [Mais areia] [Volume final V_2]

Compressão sem calor (adiabática)

Com o aparato feito de metal e colocado em uma grande banheira com água, a temperatura não variou durante a compressão. Agora analisamos o extremo oposto. Fabricamos o cilindro e o pistão em vidro ou cerâmica (que são maus condutores de calor, ou transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura), para minimizar a transferência de energia para fora do gás à medida que o gás torna-se mais quente durante a compressão. Na verdade, fazemos a aproximação de que não há qualquer transferência de energia (figura S1.26). Esse processo sem calor é também chamado “adiabático” (que significa justamente “sem transferência de energia devido a uma diferença de temperatura”).

O quanto é realista essa aproximação que não há calor? Para muitas situações reais essa pode ser uma aproximação bastante boa se a compressão ou expansão for rápida, de modo que não há tempo suficiente para transferência significativa de energia por diferença de temperatura. Esse fluxo de energia de um objeto a outro é um processo um tanto lento. Por exemplo, uma xícara de café sobre uma mesa pode permanecer bastante quente por dez minutos ou mais.

Por outro lado, não dissemos que iríamos efetuar compressões e expansões muito lentamente, de forma “quase-estática”? Sim, logo há uma contradição. Entretanto, frequentemente o movimento pode ser suficientemente lento para ser uma boa aproximação de um processo quase-estático e ainda assim pode ser rápido comparado ao tempo necessário para uma transferência significativa de energia por diferença de temperatura. Pense novamente sobre o tempo que uma xícara de café leva para esfriar.

Consideramos novamente o gás no cilindro como o sistema de interesse, e o trabalho realizado pelo pistão é igual ao aumento na energia do gás:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = NC_V\Delta T$$

QUESTÃO Por que utilizamos C_V nessa equação? O volume não é constante durante a compressão!

Um gás ideal é único entre os materiais, no sentido de que sua energia total é inteiramente determinada pela temperatura, e independente de volume ou pressão. Logo, a variação na energia do próprio gás é somente $NC_V\Delta T$, mesmo quando o volume não é constante. Na prática, os gases reais comportam-se dessa maneira desde que a densidade não seja muito alta. Para altas densidades, a energia do gás inclui um termo relevante associado às forças interatômicas.

Podemos trabalhar na integração, partindo de uma forma “diferencial” da equação acima:

$$-PdV = NC_VdT$$

Utilize a lei dos gases $P = (N/V)k_B T$ para eliminar a pressão:

$$-Nk_B T \frac{dV}{V} = NC_V dT$$

Divida tudo por $k_B T$ e rearranje:

$$\left(\frac{C_V}{k_B}\right) \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\left(\frac{C_V}{k_B}\right) \int \frac{dT}{T} + \int \frac{dV}{V} = 0$$

Agora integre:

$$\left(\frac{C_V}{k_B}\right) \ln T + \ln V = \text{constante}$$

Reescreva, utilizando as propriedades dos logaritmos:

$$\ln T^{(C_V/k_B)} + \ln V = \ln \left(T^{(C_V/k_B)} V\right) = \text{constante}$$

Portanto obtemos

$$T^{(C_V/k_B)} V = \text{constante}$$

Ponto de verificação 6 Utilize a lei dos gases ideais para eliminar T dessa expressão, e mostre que em um processo adiabático vale $PV^\gamma = \text{constante}$, em que o parâmetro γ é definido como a razão entre a capacidade térmica específica a pressão constante e a capacidade térmica específica a volume constante, $\gamma \equiv C_P/C_V$. (Como C_P é maior que C_V , γ é maior que 1.) Em particular, se a pressão e o volume iniciais são P_1 e V_1 , e a pressão e o volume finais são P_2 e V_2 , então $P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$. Alternativamente, também temos $T_2^{C_V/k_B} V_2 = T_1^{C_V/k_B} V_1$.

Representação gráfica

Novamente, há uma representação gráfica útil para esse processo adiabático. Na figura S1.27 traçamos a pressão P contra o volume V , e o processo é representado por uma curva ao longo da qual $PV^\gamma = \text{constante}$. A área sob a curva do processo representa o trabalho W . Para comparação, também mostramos a curva para um processo a temperatura constante (T e PV constantes). A curva adiabática é muito mais íngreme que a curva a temperatura constante.

Trabalho versus calor

Estudamos a resposta de um gás a injeções e retiradas de energia, tanto mecânica, W (trabalho), quanto térmica, Q (calor, ou transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura). Trabalho representa uma injeção de energia organizada, ordenada e macroscópica. Transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura representa uma injeção de energia desorganizada, desordenada e

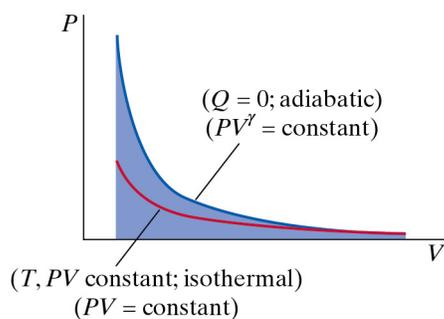


Figura S1.27 Curvas PV para um processo sem calor (adiabático) e um processo a temperatura constante (isotérmico). [(Q = 0; adiabático)] [(PV^\gamma = constante)] [(PV constante; isotérmico)] [(PV = constante)]

microscópica. Há aleatoriedade em nível atômico nas colisões entre átomos, que formam o mecanismo básico para a transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura. No capítulo 12 vimos consequências profundas da distinção entre trabalho W e calor Q .

S1.6 LIMITAÇÕES FUNDAMENTAIS SOBRE A EFICIÊNCIA

Um tecnologia importante envolve a conversão de calor, ou energia transferida por diferença de temperatura, em trabalho útil realizado por um motor sobre algum objeto em seu entorno (figura S1.28). Tal motor é chamado de “máquina térmica”. Por exemplo, em uma usina de eletricidade a vapor, queima-se carvão para aquecer a água que move um motor a vapor para girar um gerador, que converte o trabalho realizado pelo motor a vapor em energia elétrica. É claro que a conservação de energia impõe limites à quantidade de calor útil que você pode extrair da queima do carvão—mas há uma limitação adicional em virtude da segunda lei da termodinâmica. Ocorre que em uma usina geradora prática apenas cerca de um terço da energia do carvão pode ser convertida em trabalho útil! O problema fundamental é que a transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura é desordenada, e a segunda lei da termodinâmica leva isso em conta.

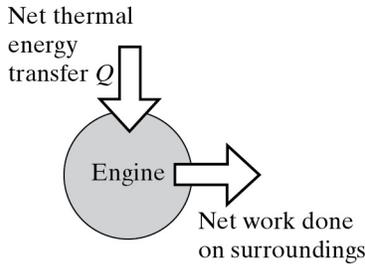


Figura S1.28 Um motor converte calor transferido em trabalho útil realizado pelo motor sobre o entorno. [Transferência líquida de energia térmica Q] [Motor] [Trabalho líquido realizado sobre o entorno]

Descobriremos que os processos mais eficientes são processos “reversíveis”—ou seja, processos que não produzem variação na entropia do Universo (um filme em reverso desse processo parece possível). Nas próximas seções discutiremos dois processos, o atrito mecânico e a transferência de energia em virtude de uma diferença de energia finita, que dão contribuições importantes para a produção de entropia e cujos efeitos devem ser minimizados para obter o desempenho mais eficiente em um sistema mecânico. O que pretendemos é estabelecer limites à eficiência da conversão entre energia térmica e energia mecânica em uma máquina térmica, como consequência da segunda lei da termodinâmica. Esse é um exemplo revelador do poder da segunda lei da termodinâmica em estabelecer limites para os fenômenos possíveis.

Atrito e produção de entropia

A segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia do Universo nunca diminui. Partes do Universo podem experimentar um decréscimo de entropia, mas somente se a entropia de outras partes aumentar pelo menos do mesmo valor (e tipicamente mais). Um exemplo de um processo que aumenta a entropia do Universo é o atrito de deslizamento. Um bloco deslizando sobre uma mesa desacelera enquanto a energia cinética associada ao movimento do bloco como um todo é dissipada em energia aleatória (térmica) no interior do bloco e da mesa, com aumento na entropia.

Esse processo com atrito é irreversível. Ficariamos espantados se após atingir o repouso o bloco subitamente começasse a ganhar velocidade para trás, em direção ao seu ponto de partida, embora isso não violasse a conservação da energia. Entretanto, é desprezivelmente pequena a probabilidade de que a energia dissipada no bloco e na mesa possa voltar a se concentrar em movimento ordenado do bloco.

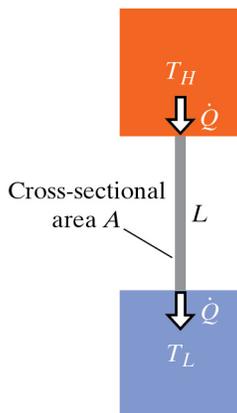


Figura S1.29 Energia flui a uma taxa \dot{Q} de alta para baixa temperatura. [T_A] [\dot{Q}] [Área de seção transversal A] [L] [\dot{Q}] [T_B]

Transferência de energia e produção de entropia

O atrito mecânico contribui para aumentar a entropia do Universo. Mostraremos que a transferência de energia entre dois objetos que possuem temperaturas diferentes também faz aumentar a entropia do Universo. Esse é portanto um processo a evitar, se possível, em uma máquina térmica eficiente.

Conecte uma barra metálica entre um grande bloco a uma alta temperatura T_A e um outro grande bloco a uma baixa temperatura T_B (figura S1.29). Representamos por \dot{Q} a taxa de transferência de energia do bloco a alta temperatura (a “fonte”) para o bloco a baixa temperatura (o “sumidouro”). O ponto acima da letra Q significa

“taxa” ou “quantidade por segundo”. Como Q tem unidade de joules, \dot{Q} tem unidade de joules/segundo, ou watts. Essa taxa de transferência de calor é

- proporcional à “condutividade térmica” σ da barra (metais têm condutividade térmica mais alta que o vidro ou o plástico),
- proporcional à diferença de temperatura (dobrando-se a diferença de temperatura, dobra-se a taxa de transferência de calor),
- proporcional à área da seção transversal A da barra (dobrar a área da seção transversal é como ter duas barras) e
- inversamente proporcional ao comprimento L da barra (dobrando-se o comprimento da barra, divide-se ao meio a taxa de transferência de calor):

TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIRTUDE DE UMA DIFERENÇA DE TEMPERATURA

$$\dot{Q} = \sigma A \frac{(T_A - T_B)}{L}$$

A unidade é J/s ou W. A quantidade \dot{Q} é positiva e corresponde ao valor absoluto da taxa de fluxo de energia para dentro ou para fora de um sistema, em virtude de uma diferença de temperatura.

A quantidade $(T_A - T_B)/L$ é chamada de “gradiente de temperatura”. Quanto maior o gradiente (quanto mais rapidamente a temperatura varia com a distância ao longo da barra), maior o número de joules por segundo na transferência de energia.

Queremos mostrar que a transferência de energia entre objetos a diferentes temperaturas aumenta a entropia total do Universo. Suponha que a fonte e o sumidouro sejam tão grandes que pequenas transferências de energia não alterem significativamente suas temperaturas. Como $1/T = \partial S/\partial E$ a volume V constante, segue que uma injeção de energia ($\Delta E = Q$) em um sistema cuja temperatura e cujo volume mal variam leva à seguinte variação na entropia daquele reservatório:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Suponha que a taxa de transferência de energia seja \dot{Q} . Em um curto intervalo de tempo Δt , a fonte à alta temperatura T_A perde uma quantidade de energia $\dot{Q}\Delta t$.

QUESTÃO Nesse curto intervalo de tempo Δt , a entropia da fonte aumenta ou diminui? De quanto?

Como $\Delta S_A = \Delta E/T_A$, e a fonte quente perde energia, temos $\Delta S_A = -\dot{Q}\Delta t/T_A$.

No mesmo intervalo de tempo, o sumidouro à baixa temperatura T_B ganha a mesma quantidade de energia, $\dot{Q}\Delta t$.

QUESTÃO Nesse curto intervalo de tempo Δt , a entropia do sumidouro aumenta ou diminui? De quanto?

Como o sumidouro frio ganha energia, temos $\Delta S_B = +\dot{Q}\Delta t/T_B$.

Há um ponto crucial e talvez não inteiramente óbvio: a entropia da barra varia durante esse intervalo de tempo? Não. Os blocos são tão grandes que suas temperaturas não variam muito em um curto intervalo de tempo, de modo que as temperaturas nas extremidades da barra, e ao longo da barra, não variam. A cada segundo, energia entra na barra, mas a mesma quantidade de energia deixa a barra, de modo que a energia da barra não varia. Nada na barra varia. Ela é meramente um canal para a transferência de energia, mas seu estado não se altera.

Portanto, a variação na entropia total do Universo em um intervalo de tempo Δt é

$$\Delta S_{\text{fonte}} + \Delta S_{\text{sumidouro}} + \Delta S_{\text{barra}} = -\frac{\dot{Q}\Delta t}{T_A} + \frac{\dot{Q}\Delta t}{T_B} + 0 = \dot{Q}\Delta t \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

QUESTÃO Essa quantidade é positiva ou negativa? Isso é consistente com a segunda lei da termodinâmica?

Como $T_B < T_A$, $1/T_B > 1/T_A$, e a variação na entropia do Universo nesse processo é positiva. Isso é consistente com a segunda lei da termodinâmica, que afirma que a entropia do Universo nunca deve diminuir.

Processos reversíveis e irreversíveis

Um aumento na entropia total do Universo está associada a um processo irreversível, porque o retorno ao estado anterior requereria que a entropia total do Universo efetivamente diminuísse, o que não ocorrerá para sistemas macroscópicos. Ficaríamos espantados se a transferência de energia fosse subitamente revertida e prosseguisse do bloco mais frio, “subindo o morro” térmico até o bloco mais quente!

Há apenas uma forma de efetuar uma transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura reversivelmente ou quase (isto é, com pouca ou nenhuma variação na entropia total do Universo)—fazer isso entre sistemas cujas temperaturas são praticamente iguais entre si ($T_A \approx T_B$). Há no entanto um problema prático.

QUESTÃO Se as duas temperaturas são quase iguais (para evitar aumentar a entropia do Universo), a que taxa o calor é transferido da fonte (ligeiramente) mais quente para o sumidouro (ligeiramente) mais frio?

A transferência de energia ocorrerá de modo extremamente lento, porque \dot{Q} é proporcional à diferença de temperatura (ou mais especificamente ao gradiente de temperatura). Se não há praticamente diferença de temperatura, a taxa de transferência de energia será muito baixa. Logo, podemos efetuar tais transferência de energia de forma praticamente reversível, mal alterando a entropia do Universo, mas somente se o fizermos tão lentamente que seria de pouca utilidade prática para impelir um tipo de máquina térmica mecânica que converta energia térmica em trabalho.

S1.7 UM PROCESSO MAXIMAMENTE EFICIENTE

Apesar do sério problema prático de que a transferência reversível de energia em virtude de uma diferença praticamente nula de temperatura prossegue em um ritmo infinitesimalmente lento, analisaremos máquinas térmicas “reversíveis” em que a injeção (praticamente) reversível de energia sob minúsculas diferenças de temperaturas é utilizada (muito lentamente!) para realizar algo mecanicamente útil, como erguer um peso ou girar um gerador elétrico. Também suporemos que podemos praticamente eliminar o atrito de deslizamento. A ideia que perseguiremos é ver com que eficiência podemos converter energia térmica desordenada em energia mecânica ordenada (um peso erguido). Esperamos que processos reversíveis, que não aumentam a entropia total do Universo, sejam os mais eficientes, embora reconheçamos que tais processos mais eficientes devam ocorrer com lentidão excruciante.

Como utilizaremos processos praticamente reversíveis para realizar trabalho, podemos operar a máquina térmica de trás para a frente. Esse motor em reverso vem a ser um refrigerador—uma máquina na qual injetar trabalho pode levar à extração de energia térmica de algum objeto para torná-lo mais frio ou mantê-lo frio.

A concepção de uma máquina térmica que corresponde à mais eficiente possível teoricamente, e o reconhecimento de que esse motor ideal precisaria ser reversível, não aumentando o que hoje chamamos de entropia total do Universo, foram obra

de um jovem engenheiro francês, Sadi Carnot, em 1824. Sua façanha é ainda mais notável por ter ocorrido antes que o princípio de conservação da energia fosse estabelecido!

Após utilizar a segunda lei da termodinâmica para determinar a máxima eficiência possível de máquinas térmicas infinitamente lentas, na última parte do suplemento analisaremos motores que operam em ritmo usual. Descobriremos, como esperado, que eles são menos eficientes que os motores infinitamente lentos.

Um processo cíclico de um motor de Carnot

Algumas das primeiras máquinas térmicas funcionais impeliam bombas que retiravam água de minas profundas na Inglaterra, erguendo repetidamente grandes quantidades de água por grandes alturas. A energia vinha da queima do carvão, que fervia água para produzir vapor em um cilindro que empurrava um pistão e operava a bomba. As pessoas começaram a se perguntar qual seria a eficiência possível de um tal motor. O que limita a quantidade de trabalho útil que você pode obter da queima de uma tonelada de carvão?

Descrevemos um esquema para operar uma máquina térmica reversivelmente, de modo tão eficiente quanto possível. Por concretude, nosso motor é um dispositivo que consiste de um cilindro contendo gás, com um pistão e areia sobre o pistão para ajustar a pressão sobre o gás (figura S1.30). Esse é um dispositivo simples que permite trocas de energia na forma de trabalho e calor. Como veremos, os detalhes de construção do motor não importam para a questão teórica relativa à máxima eficiência possível, embora importem muito na construção efetiva de um motor útil.

No restante deste suplemento, lidaremos com trabalho realizado sobre o pistão pelo entorno (uma quantidade positiva no Princípio da Energia) e trabalho realizado sobre o entorno pelo pistão (uma quantidade negativa no Princípio da Energia). Para simplificar os diagramas e a discussão, utilizaremos a letra M para o valor absoluto da transferência de energia mecânica ($|W|$) entre sistema e entorno, e nos diagramas indicaremos com uma seta o sentido da transferência de energia, como na figura S1.30.

Em muitos livros-texto que abordam a física térmica, o trabalho W é definido como positivo quando a transferência de energia ocorre do sistema para o entorno, que é o oposto da definição na mecânica, em que o trabalho W é definido como positivo quando a transferência de energia ocorre do entorno para o sistema. Por consistência entre a mecânica e a física térmica, sempre dizemos que W é positivo quando o trabalho é realizado sobre o sistema, e utilizamos M para o valor absoluto de W . Na figura S1.30 há transferência de energia mecânica do sistema para o entorno, logo W é negativo, mas seu valor absoluto M é sempre uma quantidade positiva.

Uma expansão a temperatura constante (isotérmica)

Além do próprio motor, precisamos de uma grande fonte quente, com tamanho suficiente para que extrair dela alguma energia cause somente uma diminuição desprezível em sua temperatura. Começamos por garantir que o motor (o cilindro de gás com seu pistão) tenha uma temperatura apenas ligeiramente menor que a temperatura T_A da fonte quente. Conectamos o motor à fonte quente e efetuamos no motor uma expansão reversível a temperatura constante (isotérmica), realizando, no processo, algum trabalho sobre o entorno (figura S1.30). Levantamos o pistão deslocando lentamente alguma areia lateralmente do pistão para prateleiras vizinhas. Isso quase não requer trabalho de nossa parte, mas resulta em erguer algum peso. Garantimos que a temperatura do gás não se altere durante esse processo. Há transferência de energia para o motor porque ele estava muito ligeiramente mais frio, mas a diferença de temperatura é tão pequena que há uma variação desprezível na entropia do Universo.

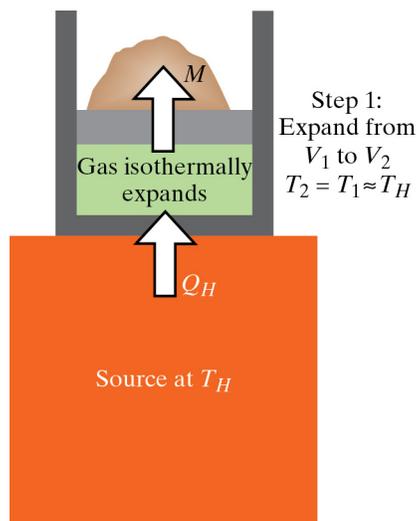


Figura S1.30 Expansão a temperatura constante; temperatura do gás ligeiramente abaixo de T_A . A quantidade M é o valor absoluto do trabalho realizado sobre o sistema, sendo W negativo nessa situação, já que o sistema realiza trabalho sobre o entorno. [M] [Passo 1: expansão de V_1 a V_2] [$T_2 = T_1 \approx T_A$] [O gás expande-se isotermicamente] [Q_H] [Fonte a T_A]

Entropia e energia ao levantar o pistão

Lembre-se de que a variação de entropia de um sistema quando há transferência de energia Q é $\Delta S = Q/T$. Ao levantar o pistão, a entropia da fonte quente variou de uma quantidade $\Delta S_A = -Q_A/T_A$, em que Q_A é uma quantidade positiva. A entropia do gás variou de uma quantidade $\Delta S_{\text{gás}} = +Q_A/T_A$. A entropia do Universo não variou de nenhuma forma. (O aumento de entropia do gás é associado ao fato de que há mais formas de arranjar as moléculas em um volume maior do que em um volume menor.)

Como a temperatura não variou, não há variação na energia do gás ideal. Lembre-se de que a energia de um gás ideal, ou de um gás real a baixas densidades, é uma função somente da temperatura, não do volume. (Um gás real denso é mais complicado, porque a energia potencial elétrica para pares de moléculas depende da distância, e portanto a energia do gás depende tanto do volume quanto da temperatura.)

Conseguimos converter em trabalho útil (levantando o pistão) toda a energia transferida da fonte quente, porque nenhuma energia injetada foi utilizada para alterar a energia do gás. Essa é uma eficiência de 100% em converter energia térmica em trabalho útil sobre o entorno. Qual é o problema?

A necessidade de um ciclo

O problema é o seguinte: precisamos ser capazes de repetir o processo muitas vezes. Por exemplo, queremos continuar indefinidamente bombeando água para fora da mina profunda. Entretanto, para repetir o processo de levantamento, temos que retornar ao estado original, com o gás comprimido. Poderíamos simplesmente reverter o processo, realizando trabalho sobre o gás (compressão a temperatura constante), com transferência de energia do gás para a fonte quente. O efeito resultante, entretanto, seria uma transferência líquida nula de calor para o gás, e trabalho líquido nulo realizado sobre o entorno.

Precisamos operar nossa máquina térmica em um ciclo repetitivo não-trivial, em que possamos levantar o pistão repetidamente. A cada vez que levantamos o peso e realizamos trabalho útil precisamos abaixar o pistão sem para isso ter que realizar a mesma quantidade de trabalho. Se pudermos retornar o gás a seu estado original realizando trabalho líquido sobre o entorno, teremos um dispositivo útil.

Uma possibilidade para abaixar o pistão seria deixar o gás esfriar. Entretanto, para diminuir a temperatura teríamos que colocar o cilindro de gás em contato com um grande objeto, a alguma temperatura baixa T_B , que funcione como um “sumidouro” no qual despejaremos energia. Não podemos colocar o cilindro de gás em contato com o sumidouro imediatamente, porque o gás está a uma temperatura alta T_A , e colocar o gás quente em contato com o sumidouro frio significaria que haveria uma diferença de temperatura, e haveria um grande aumento na entropia do Universo, associado à transferência de calor do gás quente para o sumidouro frio.

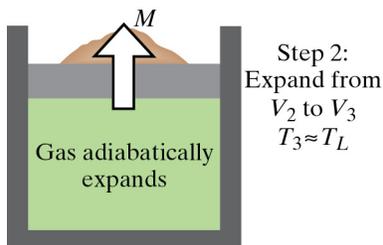


Figura S1.31 Expansão sem calor; a temperatura do gás cai para T_B . [Passo 2: expansão de V_2 a V_3] [$T_3 \approx T_B$] [O gás expande-se adiabaticamente]

Uma expansão sem calor (adiabática)

Para evitar essa grande produção de entropia, precisamos reduzir a temperatura do gás até quase T_B antes de estabelecer o contato com o sumidouro. Para fazer isso, desconectamos o cilindro de gás da fonte quente e efetuamos uma expansão reversível sem calor (adiabática), que realiza algum trabalho adicional sobre o entorno e reduz a temperatura do motor (figura S1.31). Isso é obtido pela remoção lenta de algum peso do pistão, permitindo a expansão do gás e a redução da temperatura. Interrompemos a expansão quando a temperatura do gás é apenas ligeiramente maior que a temperatura baixa T_B do sumidouro.

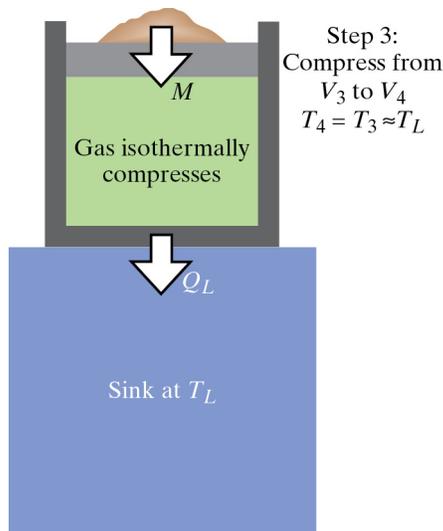


Figura S1.32 Compressão a temperatura constante; a temperatura do gás é apenas ligeiramente maior que T_B . [Passo 3: compressão de V_3 a V_4] [$T_4 = T_3 \approx T_B$] [O gás é comprimido isotermicamente] [Q_B] [Sumidouro a T_B]

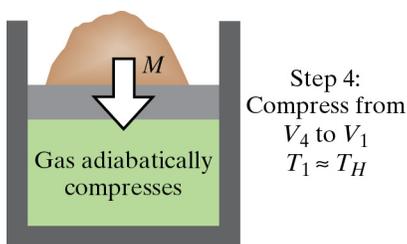


Figura S1.33 Compressão sem calor; a temperatura do gás sobe até T_A . O motor agora está de volta a seu estado original, pronto para iniciar um outro ciclo. [M] [Passo 4: compressão de V_4 a V_1] [$T_1 \approx T_A$] [O gás é comprimido adiabaticamente]

Uma compressão a temperatura constante (isotérmica)

Podemos agora estabelecer com segurança o contato entre o cilindro de gás e o sumidouro frio. Não há problemas quanto à produção de entropia, porque nos certificamos de que a temperatura do gás fosse apenas ligeiramente maior que a temperatura T_B do sumidouro. O pistão está agora bastante alto, e precisamos trazê-lo para baixo. Fazemos isso adicionando lentamente algum peso ao pistão, efetuando uma compressão a temperatura constante (isotérmica) (figura S1.32). Há transferência de energia para o sumidouro. Como a temperatura do gás ideal é praticamente T_B em todos os instantes, não há variação da energia no gás. Portanto, o trabalho que realizamos é igual à energia transferida para o sumidouro, Q_B .

Há um aumento na entropia do sumidouro, $\Delta S_B = +Q_B/T_B$, e há uma diminuição na entropia do gás, $\Delta S_{\text{gás}} = -Q_B/T_B$. A entropia do Universo não varia. A menor entropia do gás está associada ao fato de que há menos formas de arranjar as moléculas em um pequeno volume do que em um grande volume.

Uma compressão sem calor (adiabática)

Interrompemos a compressão em um estado particular do gás escolhido cuidadosamente para que possamos fazer o seguinte: desconectamos o motor do sumidouro frio e efetuamos uma compressão sem calor que eleva a temperatura do gás até um valor ligeiramente abaixo de T_A , a temperatura da fonte quente. Realizamos algum trabalho para efetuar essa compressão (figura S1.33).

Essa compressão leva o sistema de volta ao seu estado original (densidade, pressão, temperatura), de modo que podemos repetir o ciclo inteiro de quatro processos. A possível utilidade desse motor é que podemos operá-lo repetidamente, de forma contínua. O que resta a analisar é quanto trabalho é realizado sobre o entorno em um ciclo, e quanto energia precisamos injetar. É claro que o motor não será útil se descobrirmos que o trabalho é nulo. Entretanto, cálculos explícitos para um gás ideal mostram que pelo menos nesse caso há um trabalho líquido realizado sobre o entorno. Concluiremos que isso é verdadeiro para qualquer motor reversível operado em um tal ciclo.

Esse ciclo reversível de dois processos a temperatura constante (isotérmicos) e dois processos sem calor (adiabáticos) operando entre uma fonte quente e um sumidouro frio é chamado de “ciclo de Carnot”.

Resumo do ciclo

As figuras S1.34 e S1.35 resumem os quatro processos do ciclo do motor.

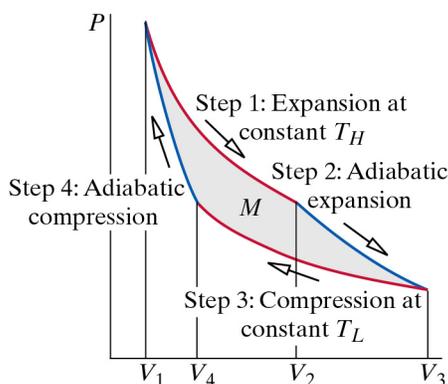


Figura S1.34 P contra V para o ciclo do motor. A área hachurada representa o trabalho líquido realizado pelo motor sobre o entorno. [Passo 1: expansão a T_A constante] [Passo 2: expansão adiabática] [Passo 3: compressão a T_B constante] [Passo 4: compressão adiabática]

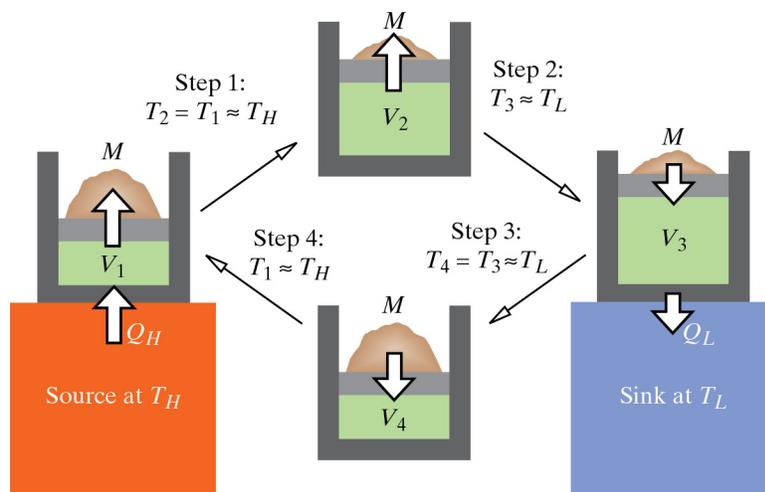


Figura S1.35 O ciclo da máquina térmica. [Passo 1: $T_2 = T_1 \approx T_A$] [Passo 2: $T_3 \approx T_B$] [Passo 3: $T_4 = T_3 \approx T_B$] [Passo 4: $T_1 \approx T_A$] [Fonte a T_A] [Q_A] [Q_B] [Sumidouro a T_B]

Passo 1: expansão isotérmica em contato com T_A

Passo 2: expansão adiabática (sem contato); a temperatura cai para T_B

Passo 3: compressão isotérmica em contato com T_B

Passo 4: compressão adiabática (sem contato); a temperatura sobe para T_A

Os quatro processos retornam o gás a sua temperatura e volume originais. A questão é se extraímos algum trabalho desse ciclo. A figura S1.34 mostra a pressão contra o volume durante o ciclo. Anteriormente neste suplemento vimos que o trabalho realizado sobre o gás é $-\int_{V_1}^{V_2} PdV$, de modo que o trabalho realizado pelo gás sobre o entorno é $+\int_{V_1}^{V_2} PdV$, correspondente à área sob uma das curvas. Como V aumenta durante os passos 1 e 2, o trabalho realizado sobre o entorno é positivo, mas esse trabalho é negativo nos passos 3 e 4 porque V diminui. O trabalho líquido realizado sobre o entorno é portanto representado pela área hachurada mostrada na figura S1.34. Há uma retirada líquida de energia M , relacionada ao fato de que as curvas PV para os processos adiabáticos (mostradas em azul e dadas por $PV^\gamma = \text{constante}$) são mais íngremes que as curvas PV para os processos isotérmicos (mostradas em vermelho e dadas por $PV = \text{constante}$).

Entropia em um ciclo de um motor de Carnot

Seja Q_A a energia (em valor absoluto) extraída da fonte a temperatura T_A durante a expansão a temperatura constante, e seja Q_B a energia (em valor absoluto) despejada no sumidouro a temperatura T_B durante a compressão a temperatura constante. Lembre-se de que a variação de entropia de um sistema quando há transferência de energia Q (calor) é $\Delta S = Q/T$.

A variação de entropia da fonte a alta temperatura em um ciclo = $-\frac{Q_A}{T_A}$

A variação de entropia do sumidouro a baixa temperatura em um ciclo = $+\frac{Q_B}{T_B}$

QUESTÃO Há uma variação de entropia *no motor* em um ciclo?

A variação de entropia do motor em um ciclo é nula, porque o gás é trazido de volta ao seu estado original.

QUESTÃO Portanto, em um ciclo, qual a variação de entropia no entorno como resultado do trabalho realizado pelo ou sobre o entorno?

Apenas a transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura afeta a entropia durante um ciclo (o trabalho não contribui), e calculamos esse efeito através da equação $\Delta S = Q/T$. Tivemos o cuidado de operar o motor reversivelmente, evitando induzir qualquer aumento na entropia total do Universo, de modo que em um ciclo temos

$$-\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} + 0 = 0$$

Portanto, podemos escrever a seguinte importante relação para um ciclo do motor:

UM CICLO DE UM MOTOR DE CARNOT

$$\frac{Q_A}{T_A} = \frac{Q_B}{T_B}$$

Esse é um resultado surpreendentemente simples para um processo tão complicado. De que depende esse resultado simples? Apenas da segunda lei da termodinâmica, ou seja, de que estatisticamente a entropia total do Universo essencialmente nunca diminuirá.

Ilustramos os processos no ciclo com um cilindro cheio de um gás ideal, mas o resultado acima não depende realmente de todos os detalhes de como o motor é construído. Em particular, não importa se o motor contém gás hélio, ou um bloco

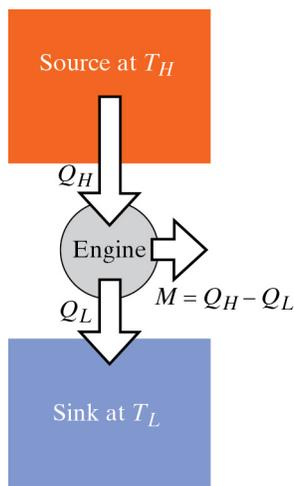


Figura S1.36 A conservação da energia nos permite determinar a retirada líquida de energia mecânica do motor para o entorno. [Fonte a T_A] [Q_A] [Motor] [$M = Q_A - Q_B$] [Q_B] [Sumidouro a T_B]

sólido de borracha, ou um litro de álcool. Haveria uma diferença facilmente visível entre utilizar no motor um sólido ou um líquido ao invés de um gás, porque a distância através da qual o pistão iria mover-se seria muito menor do que com um gás. Entretanto, o resultado simples mostrado acima permaneceria o mesmo.

Energia em um ciclo de um motor de Carnot

Vamos revisar as variações de energia no motor ao longo de um ciclo. A fonte injeta uma quantidade de energia Q_A . O sumidouro remove uma quantidade de energia Q_B . A substância de trabalho retorna ao seu estado original, logo não sofre variação de energia. Há algo a mais? Sim, pode ser que tenha havido um trabalho líquido realizado sobre o entorno. Como podemos saber? Podemos usar o fato de que a energia interna do motor não varia em um ciclo completo:

$$\Delta E_{\text{motor}} = Q_A - Q_B + W = 0$$

QUESTÃO Use o resultado de que $Q_A/T_A = Q_B/T_B$ (porque a entropia total do Universo não varia) para determinar se W é positivo ou negativo.

Como $Q_A = (T_A/T_B) Q_B > Q_B$, temos $W = Q_B - Q_A < 0$. O fato de que W é negativo significa que nossa máquina térmica de fato realiza trabalho sobre o entorno em um ciclo. A figura S1.36 resume o esquema básico. Em um ciclo, o efeito líquido é que o motor recebe energia Q_A de uma fonte quente, realiza trabalho sobre algo (por exemplo, impulsiona um gerador elétrico), e despeja a energia restante Q_B em um sumidouro frio. O módulo do trabalho realizado sobre o entorno é $M = |W| = Q_A - Q_B$.

O ponto fundamental é que a máquina térmica não operará em ciclos repetíveis sem rejeitar alguma energia para o sumidouro frio. Você *não pode* converter todo o calor Q_A em energia útil; uma parte de Q_A vai para o sumidouro frio (Q_B). Precisamos do bloco a baixa temperatura para nos permitir iniciar a fase de compressão a temperatura constante de uma maneira a evitar qualquer transferência significativa de energia em virtude de uma diferença significativa de temperatura, o que aumentaria a entropia total do Universo.

Temos que pagar pela energia Q_A que extraímos da fonte quente, e a perda de uma parte da energia injetada, na forma de Q_B , é um fato infeliz da vida. Pagamos para que o carvão ou óleo combustível ou eletricidade aqueçam algo até uma alta temperatura T_A , de onde podemos extrair energia para realizar trabalho para nós.

Por exemplo, em um velho motor a vapor de locomotiva, um fogo mantinha água a alta temperatura para servir de fonte quente. Em um motor de automóvel, queimamos gasolina para criar uma alta temperatura e empurrar os pistões. Em uma estação geradora de eletricidade, queimamos carvão ou óleo combustível, ou utilizamos reações de fissão nuclear, para criar uma fonte quente e impulsionar os geradores. Gostaríamos de fazer valer todo o nosso dinheiro (Q_A), mas não conseguimos. Só obtemos $M = |W| = Q_A - Q_B$, “perdendo” uma parte da energia para o sumidouro frio, que tipicamente corresponde ao nosso entorno usual, a cerca de 20 °C (293 K).

Eficiência

Isso leva à questão sobre qual é a fração da energia Q_A pela qual pagamos que se transforma em retirada de energia útil M . Essa fração é chamada de “eficiência” da máquina térmica:

$$\text{eficiência} \equiv \frac{M}{Q_A}$$

QUESTÃO Dada essa definição de eficiência, prove o seguinte resultado:

A EFICIÊNCIA DE UM MOTOR DE CARNOT

$$\text{Eficiência} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

Temos $M/Q_A = (Q_A - Q_B)/Q_A = 1 - Q_B/Q_A = 1 - T_B/T_A$. Isso pode parecer surpreendente. A eficiência de um motor de Carnot depende apenas da razão entre as temperaturas absolutas da fonte e do sumidouro. Enfatizamos que não importa como o motor é projetado ou de que tipos de materiais é feito. Essa é a máxima eficiência que jamais podemos obter ao converter energia térmica em trabalho útil em uma máquina térmica.

Ponto de verificação 7 Uma usina geradora de eletricidade real é alimentada por um reator nuclear, com uma temperatura alta de 300 °C e uma temperatura baixa de 25 °C (próxima da temperatura ambiente). Qual seria a eficiência se pudessemos tratar os processos como reversíveis?

Nenhuma outra máquina pode ser mais eficiente

Podemos mostrar que nenhuma outra máquina térmica operando entre temperaturas T_A e T_B pode ser mais eficiente que um motor de Carnot.

A demonstração é uma “prova por contradição”. Suponha que um inventor alegue ter criado algum novo tipo de motor (cíclico) engenhosamente projetado, com um eficiência maior que $1 - T_B/T_A$ quando operado entre essas mesmas duas temperaturas. Nesse caso, para um dado Q_A o novo motor rejeitaria uma energia Q_B menor que a rejeitada por um motor de Carnot, e a variação da entropia total do Universo com esse novo motor seria negativa ao invés de nula:

$$-\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} < 0 \quad (\text{Impossível!})$$

Isso seria uma violação da segunda lei da termodinâmica, logo é impossível. Podemos ter plena certeza de que as alegações do inventor não são válidas. Perceba que as alegações do inventor não violam a conservação da energia. Nada relativo à conservação da energia proíbe converter 100% da energia injetada Q_A em energia útil M em um ciclo. A impossibilidade reside, isso sim, na improbabilidade profunda de ver a entropia do Universo diminuir.

Fizemos um grande esforço para idealizar um motor de Carnot, para o qual a variação na entropia total do Universo é zero. Nenhum outro motor pode ser mais eficiente. De fato, qualquer motor real experimentará algum atrito e alguma transferência de energia entre temperaturas diferentes, caso em que a variação de entropia do Universo será positiva. Logo, a segunda lei da termodinâmica leva ao seguinte, em que “= 0” aplica-se apenas a motores ideais, reversíveis, e “> 0” aplica-se a motores reais:

VARIAÇÃO NA ENTROPIA DO UNIVERSO PARA MÁQUINAS TÉRMICAS REAIS

$$\Delta S_{\text{Universo}} = -\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \geq 0$$

Entretanto, não devemos subestimar a necessidade de inventores engenhosos. A máquina térmica reversível feita com um cilindro de gás é inútil para propósitos práticos. O desafio à engenhosidade é projetar motores que sejam práticos, e isso envolve muitos tipos de decisões e escolhas de projeto de engenharia. Entretanto, não importa o quanto o projeto seja engenhoso, a segunda lei da termodinâmica impõe uma rígida limitação sobre a eficiência que *qualquer* máquina térmica pode alcançar.

Há máquinas não térmicas que podem ter maior eficiência. Quase toda a energia elétrica que flui para um motor elétrico é convertida em energia mecânica. Células de combustível convertem energia química em energia mecânica com alta eficiência. A

limitação que encontramos aplica-se apenas a máquinas térmicas, em que uma fonte quente impele o motor e necessariamente rejeita energia para um sumidouro frio.

QUESTÃO Se $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$ em um ciclo de uma máquina térmica, mostre que a eficiência é menor que a eficiência ideal $1 - T_B/T_A$ obtida com um motor reversível de Carnot.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Universo}} &> 0 \\ \frac{Q_B}{T_B} &> \frac{Q_A}{T_A} \\ \frac{Q_B}{Q_A} &> \frac{T_B}{T_A} \\ M = Q_A - Q_B &= Q_A \left(1 - \frac{Q_B}{Q_A}\right) < Q_A \left(1 - \frac{T_B}{T_A}\right) \\ \text{eficiência} &= \frac{M}{Q_A} < \left(1 - \frac{T_B}{T_A}\right) \end{aligned}$$

Operando o motor em reverso: um refrigerador ou bomba de calor

Poderíamos operar nosso motor em reverso, já que tivemos o cuidado de implementar todos os aspectos do ciclo reversivelmente. Começando do nosso ponto de partida inicial, desconectariamos do bloco quente, efetuariamos uma expansão adiabática para reduzir a temperatura àquela do bloco frio, conectaríamos ao bloco frio, efetuariamos uma expansão isotérmica, e depois desconectariamos do bloco frio. Em seguida, efetuariamos uma compressão adiabática para elevar a temperatura àquela do bloco quente, conectaríamos ao bloco quente e efetuariamos uma compressão isotérmica de volta ao estado original.

O efeito líquido em um ciclo é que o bloco a baixa temperatura cede alguma energia Q_B para o motor, o bloco a alta temperatura absorve uma energia Q_A do motor, e realizamos um trabalho (positivo) sobre o sistema (ao invés do sistema realizar trabalho sobre o entorno). Aqui está o Princípio da Energia quando operamos essa máquina em reverso:

$$\Delta E_{\text{máquina}} = Q_B - Q_A + W = 0$$

QUESTÃO Utilize o resultado $Q_A/T_A = Q_B/T_B$ (que ainda é válido para nosso motor em reverso, como você pode se convencer) para determinar se W é positivo ou negativo.

Como $Q_A = (T_A/T_B) Q_B > Q_B$, temos $W = Q_A - Q_B > 0$. Isso parece um tipo estranho de “motor”: ele não realiza trabalho para nós—temos que realizar trabalho sobre ele. Isso tem alguma utilidade? Sim! Ao custo de realizar algum trabalho, extraímos energia de um bloco a baixa temperatura e a despejamos em um bloco a alta temperatura. Isso é um refrigerador (figura S1.37).

Considere como mantemos a comida fria em um refrigerador doméstico comum. Um motor em reverso mantém o interior do refrigerador a uma baixa temperatura T_B , enquanto o exterior está a uma temperatura mais alta T_A . Embora a porta e as paredes sejam bem isoladas, ainda entra alguma energia do exterior, e essa energia, Q_B , precisa ser removida para manter a comida a uma temperatura baixa constante T_B . Rejeitamos uma energia Q_A para o exterior a uma temperatura T_A . É necessária uma quantidade de energia mecânica M injetada para atingir esse efeito de transferir energia da região fria para a região quente.

No caso mais favorável (sem aumento da entropia total) temos as seguintes duas condições derivadas de considerações de entropia e energia (a energia rejeitada a alta temperatura deve ser igual à soma da energia absorvida a baixa temperatura com o trabalho realizado para efetuar o ciclo):

$$\frac{Q_A}{T_A} = \frac{Q_B}{T_B} \quad \text{e} \quad Q_A = Q_B + M$$

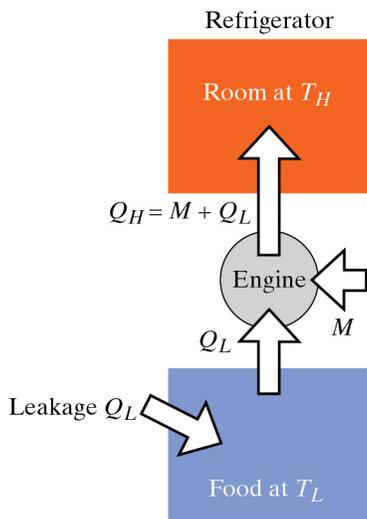


Figura S1.37 Opere o motor em reverso e você tem um refrigerador. [Refrigerador] [Ambiente a T_A] [$Q_A = M + Q_B$] [Máquina] [M] [Q_B] [Entrada Q_B] [Comida a T_B]

Aqui nossa visão de “eficiência” muda um pouco. O que nos importa é quanta injeção de energia mecânica M temos que realizar para remover uma quantidade de energia Q_B do interior do refrigerador.

QUESTÃO Mostre que a energia removida por unidade de trabalho é:

$$\frac{Q_B}{M} = \frac{1}{(T_A/T_B) - 1}, \quad \frac{Q_B}{M} > 1 \text{ se } 1 < \frac{T_A}{T_B} < 2$$

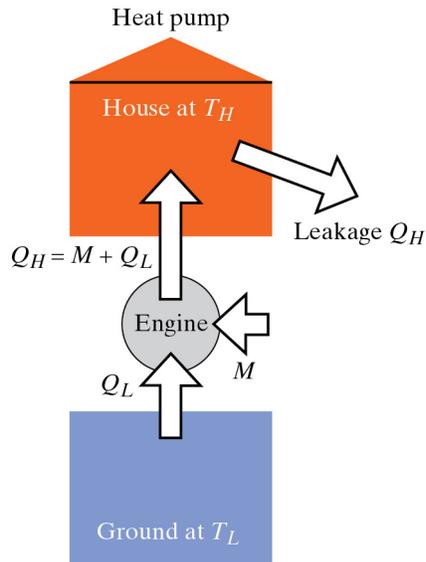


Figura S1.38 Opere o motor em reverso e você tem uma bomba de calor. [Bomba de calor] [Casa a T_A] [Perda Q_A] [$Q_A = M + Q_B$] [Máquina] [M] [Q_B] [Chão a T_B]

Esse resultado não é um pouco surpreendente? Estamos tirando algo da cartola quando Q_B é maior que o trabalho M que realizamos? Não, não há violação da conservação da energia. Ocorre que Q_B mais M é igual à energia rejeitada Q_A , e, dependendo das temperaturas, temos apenas que acrescentar uma quantidade modesta de trabalho para levar a energia “morro acima”.

Bomba de calor

Um dispositivo aparentado é a “bomba de calor” utilizada em algumas áreas para aquecer casas levando energia de um objeto a uma temperatura mais baixa “morro acima” até uma casa a alta temperatura. A figura S1.38 mostra uma casa cujo interior é mantido a uma temperatura T_A apesar da perda contínua de energia Q_A para o ar exterior. A energia Q_B é bombeada do chão, a uma temperatura T_B , até a casa, pela adição de um trabalho M que realizamos sobre um motor chamado de bomba de calor. Isso é um pouco semelhante à situação do refrigerador, exceto que agora o que nos importa é quanta energia Q_A obtemos por quantidade de trabalho M realizado pela bomba de calor.

QUESTÃO Mostre que para a bomba de calor essa razão é dada pela seguinte equação:

$$\frac{Q_A}{M} = \frac{1}{1 - (T_B/T_A)} > 1$$

Novamente parece que estamos tirando algo da cartola, já que Q_A é maior que o trabalho W que realizamos. Afinal, se você aquece a casa diretamente com gás, óleo ou energia elétrica, tem que pagar por cada joule que escapa, não apenas por uma pequena fração da perda. Por que então as bombas de calor não são muito mais comumente utilizadas? Basicamente porque calculamos o caso mais favorável que podemos obter (o caso de um motor reversível—ou seja, um cuja operação não leva a qualquer aumento da entropia total do Universo). Motores reais operando tanto em um sentido quanto em outro não atingem o máximo desempenho teórico, como veremos nas próximas seções.

S1.8 *POR QUE NÃO ATINGIMOS A EFICIÊNCIA TEÓRICA?

No Ponto de Verificação 7 você determinou que, no limite reversível, a eficiência de uma usina nuclear geradora de energia elétrica é de 48%, mas a eficiência realmente observada dessa usina é de apenas 30%. Máquinas térmicas reais não atingem a eficiência prevista pela segunda lei da termodinâmica para máquinas reversíveis ideais. De fato, a eficiência real é frequentemente apenas cerca da metade da eficiência teórica. A razão disso é em parte o atrito mecânico, mas esse efeito pode ser minimizado por um bom projeto e lubrificação adequada. A principal limitação para o desempenho vem da necessidade prática de incorporar transferências de energia entre partes do sistema que estão a temperaturas significativamente diferentes, o que leva a aumentos consideráveis na entropia total do Universo, e a uma eficiência bastante reduzida.

É um problema de duração do processo. Como vimos anteriormente no suplemento, a taxa de transferência de energia \dot{Q} em joules por segundo entre dois objetos (como o bloco quente ou o frio e o motor) a temperaturas T_A e T_B conectados por algum material condutor de comprimento L e área de seção transversal A , com condutividade σ , é

$$\dot{Q} = \sigma A \frac{(T_A - T_B)}{L}$$

QUESTÃO Qual é a taxa de transferência de energia em um motor reversível em contato com o bloco quente ou o bloco frio?

Ora, uma máquina térmica reversível é totalmente impraticável para realizar qualquer tarefa em um tempo finito, porque a taxa de transferência de energia é zero. Se um motor fosse perfeitamente reversível, um ciclo requereria um tempo infinito!

Considere a parte do ciclo da máquina térmica em que a substância de trabalho está em contato térmico com a fonte quente. Para realizar a expansão rapidamente, deve haver uma alta taxa de transferência de energia da fonte para a substância de trabalho. Isso significa que precisamos de uma grande área de contato A , uma curta distância L e uma alta condutividade térmica σ . O principal ponto é ainda que a temperatura da fonte (T_A) seja consideravelmente maior que a temperatura do motor, levando à irreversibilidade e ao aumento da entropia do Universo.

A eficiência de um motor irreversível

Suponha que quando o motor está em contato com o bloco quente a temperatura T_A o motor esteja a uma temperatura mais baixa T_1 , de modo que haja uma taxa finita de transferência de energia para o motor, $\dot{Q}_A = b(T_A - T_1)$ joules por segundo, sendo b uma constante que absorve os fatores de condutividade térmica, área de seção transversal e comprimento ($\sigma A/L$). Analogamente, suponha que quando o motor está em contato com o bloco frio a temperatura T_B o motor esteja a uma temperatura mais alta T_2 , de modo que haja uma taxa finita de transferência de energia $\dot{Q}_B = b(T_2 - T_B)$ joules por segundo para a substância de trabalho.

Agora o diagrama de fluxo de energia parece com o da figura S1.39, com um motor ideal reversível de Carnot operando entre as temperaturas T_1 e T_2 , mas com uma taxa finita de transferência irreversível de energia entre esse motor reversível e a fonte à temperatura T_A e o sumidouro à temperatura T_B .

Energia é injetada no motor pela fonte quente a uma taxa \dot{Q}_A , trabalho é realizado sobre o entorno a uma taxa \dot{M} , e energia é rejeitada para o sumidouro frio a uma taxa \dot{Q}_B . Todas essas quantidades são mensuráveis em watts (joules por segundo). Da conservação da energia temos

$$\dot{Q}_A = \dot{M} + \dot{Q}_B$$

Esse motor será necessariamente menos eficiente que um motor reversível, em virtude das transferências irreversíveis de energia, como se pode ver notando que o motor está efetivamente operando entre uma alta temperatura que é menor que T_A e uma baixa temperatura que é maior que T_B .

Refrigeradores e bombas de calor

Problemas semelhantes quanto à eficiência aplicam-se a refrigeradores e bombas de calor. A energia penetra em um refrigerador a uma certa taxa (joules por segundo) e deve ser removida “empurrando-a morro térmico acima” até uma temperatura mais alta, a temperatura do ambiente. Entretanto, para obter uma taxa não nula de fluxo de energia da comida para a máquina, esta deve alcançar uma temperatura ainda mais baixa que a comida, com transferência de energia da comida para a máquina,

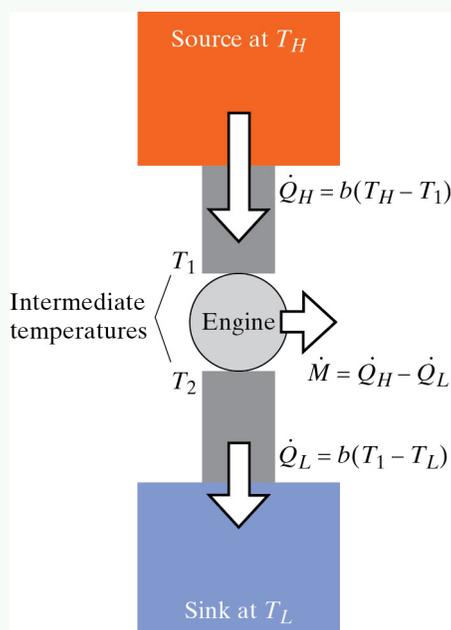


Figura S1.39 Uma máquina térmica que opera a uma taxa não nula. [Fonte a T_A] [Temperaturas intermediárias T_1 e T_2] [Máquina] [Sumidouro a T_B]

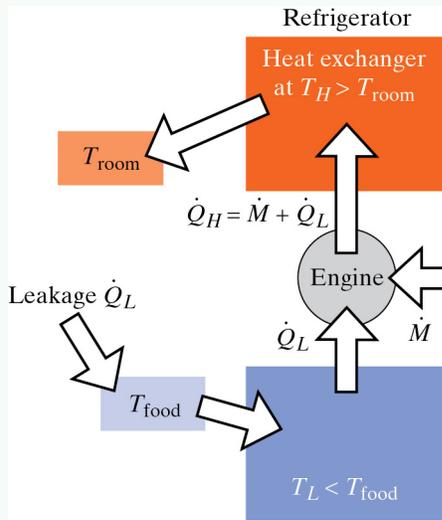


Figura S1.40 Um refrigerador com uma taxa não nula de resfriamento. [Refrigerador] [Trocador de calor a $T_A > T_{ambiente}$] [$T_{ambiente}$] [Máquina] [Entrada \dot{Q}_B] [T_{comida}] [$T_B < T_{comida}$]

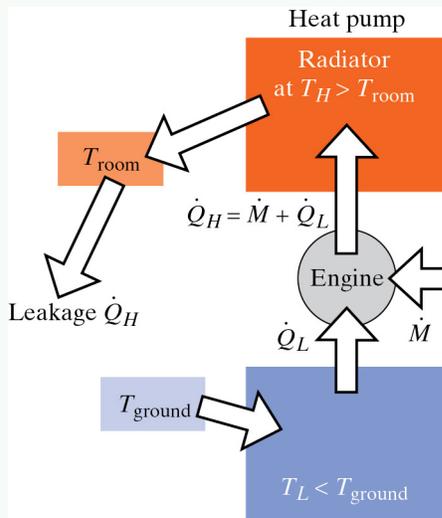


Figura S1.41 Uma bomba de calor com uma taxa não nula de transferência de energia. [Bomba de calor] [Radiador a $T_A > T_{ambiente}$] [$T_{ambiente}$] [Máquina] [Saída \dot{Q}_A] [T_{solo}] [$T_B < T_{solo}$]

o que produz entropia. Além disso, para haver uma taxa não nula de fluxo de calor da máquina para o ar ambiente, a máquina deve atingir uma temperatura ainda mais alta que o ar, com transferência de energia da máquina para o ar, o que produz entropia. Esquemáticamente, a situação ocorre como na figura S1.40.

Muitas vezes um refrigerador ou congelador tem serpentinas expostas (um “trocador de calor”) em que ocorre a troca de energia entre o ar e a substância de trabalho que circula na serpentina. Se você tocá-la, perceberá que ela é de fato muito mais quente que a temperatura ambiente, para induzir uma taxa suficientemente alta de transferência de energia para o ar. Note não apenas que o trocador de calor deve estar mais quente que o ar, mas também que ele é um dispositivo bastante grande e custoso, porque precisa ter grande área superficial para produzir uma taxa elevada de transferência de energia.

No caso de uma bomba de calor, que retira energia do solo a baixa temperatura, a bomba de calor deve atingir uma temperatura ainda mais baixa para produzir uma taxa não nula de fluxo de energia do solo para a máquina. Além disso, para que haja uma taxa não nula de fluxo de energia para a casa, a máquina deve atingir uma temperatura ainda mais alta que o ar, com transferência de energia da máquina para o ar, produzindo entropia. Os radiadores (trocadores de calor) na casa devem estar consideravelmente mais quentes que o ar. Há um custo considerável com todo o metal no piso e na casa para permitir uma taxa adequada de transferência de energia. Esquemáticamente a situação ocorre como na figura S1.41.

Assim, embora uma bomba de calor tenha de fato uma vantagem teórica ao aquecer uma casa em parte com energia do solo frio, o custo dos trocadores de calor e os problemas de atingir temperaturas bastante baixas no solo são limitações práticas, especialmente em climas muito frios. Bombas de calor são mais úteis em climas em que os invernos não são tão severos.

S1.9 *APLICAÇÃO: UMA CAMINHADA ALEATÓRIA

Caso você ache útil estudar uma outra aplicação dos conceitos estatísticos básicos subjacentes à nossa análise de um gás, aqui vai uma interessante. Se pudéssemos acompanhar uma molécula especial deslocando-se no ar, colidindo frequentemente com moléculas do ar, sua trajetória seria algo como a figura S1.42. Esse tipo de movimento é chamado de “caminhada aleatória”. É um pouco surpreendente descobrir que apesar da natureza aleatória desse movimento podemos calcular coisas importantes sobre ele, utilizando raciocínio estatístico simples.

Uma dimensão

Por simplicidade, consideraremos primeiro apenas a componente x do movimento. Escolha a origem do eixo x na posição inicial da molécula especial. Primeiro a molécula especial move-se até colidir com uma molécula do ar. Chamamos de Δx_1 essa primeira componente x do deslocamento.

Essa componente x do deslocamento pode ser para a direita (direção $+x$) ou para a esquerda (direção $-x$). Como resultado da colisão, a molécula especial pode mudar de direção e de rapidez. O próximo deslocamento antes de outra colisão chamamos de Δx_2 , e assim por diante. Após N colisões, o deslocamento resultante Δx com relação à origem é

$$\Delta x = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3 + \Delta x_4 + \dots + \Delta x_N$$

Após N colisões, qual é a posição média (mais provável) da molécula especial? Em média, é igualmente provável que ela tenha se movido para a direita ou para a esquerda, logo a componente x média do deslocamento tem que ser zero. É fácil ver que esse será o caso, tomando o valor médio:

$$\overline{\Delta x} = \overline{\Delta x_1} + \overline{\Delta x_2} + \overline{\Delta x_3} + \dots + \overline{\Delta x_N}$$

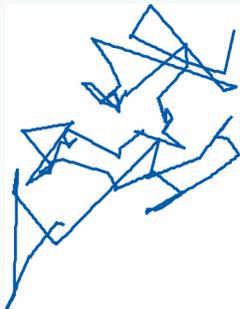


Figura S1.42 Uma caminhada aleatória em duas dimensões, gerada por um programa de computador, utilizando números aleatórios e muitos passos.

Cada uma das componentes x dos deslocamentos tem igual probabilidade de ocorrer para a direita ou para a esquerda, logo o valor médio do n -ésimo deslocamento (para $n = 1, 2, 3, \dots, N$) é zero. Portanto, o valor médio da componente x do deslocamento resultante também é nulo.

Na média, após N colisões a molécula especial acaba à esquerda da origem com a mesma frequência com que acaba à direita. Entretanto, podemos perguntar “na média, a que distância da origem (ao longo do eixo x) a molécula especial está, não importa se à esquerda ou à direita?” Um bom indicador dessa distância é o valor médio do quadrado do deslocamento x resultante, $(\Delta x)^2$, porque esse é sempre um número positivo. Podemos calcular sua média.

Como $\Delta x = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3 + \Delta x_4 + \dots + \Delta x_N$, temos

$$(\Delta x)^2 = (\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + \dots + (\Delta x_N)^2 + 2\Delta x_1\Delta x_2 + 2\Delta x_1\Delta x_3 + 2\Delta x_1\Delta x_4 + \dots$$

Nesse quadrado do deslocamento x resultante, há dois tipos de termos: quadrados de deslocamentos x individuais como $(\Delta x_2)^2$ e “termos cruzados” como $2\Delta x_1\Delta x_3$. Dada a natureza aleatória do processo, esperamos que em um quarto das vezes tanto Δx_1 quanto Δx_3 sejam positivos (o produto é positivo), um quarto das vezes sejam ambos negativos (o produto é positivo), um quarto das vezes Δx_1 seja positivo e Δx_3 negativo (o produto é negativo) e um quarto das vezes Δx_1 seja negativo e Δx_3 positivo (o produto é negativo). Portanto, o valor médio de cada termo cruzado, $\overline{2\Delta x_i\Delta x_j}$ ($i \neq j$) é zero.

Quanto aos demais termos, os quadrados dos deslocamentos x individuais como $(\Delta x_2)^2$, o valor médio de cada um desses termos é algum número d_x^2 , relacionado a d^2 , o quadrado do livre caminho médio que discutimos na seção S1.3.

QUESTÃO Conte quantos desses termos quadrados há para N colisões e calcule o valor médio do quadrado do deslocamento resultante:

$$\overline{(\Delta x)^2} = ?$$

Há N desses termos, e a raiz quadrada dessa quantidade é a “raiz do valor quadrático médio”, ou valor “rqm” do deslocamento resultante:

$$\Delta x_{\text{rqm}} = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} = (\sqrt{N})d_x$$

Também podemos escrever essa equação em termos do tempo. Se denotamos por v a rapidez média da molécula especial entre colisões e por T o tempo médio entre colisões, temos $v = d_x/T$. Além disso, o tempo total t para N colisões é $t = NT$.

QUESTÃO Reescreva a equação para o deslocamento rqm em termos apenas de d_x , v e t (ou seja, elimine N e T): $\Delta x_{\text{rqm}} = ?$

Chegamos a $\Delta x_{\text{rqm}} = \sqrt{Nd_x d_x} = \sqrt{N(vT)d_x} = \sqrt{vd_x} \sqrt{t}$. Esse é um resultado curioso. Para um movimento usual com rapidez constante, o deslocamento aumenta proporcionalmente ao tempo: se o tempo é o dobro, o deslocamento é o dobro. Por outro lado, o deslocamento rqm em uma caminhada aleatória cresce com a raiz quadrada do tempo: em média, o deslocamento rqm duplica quando o tempo quadruplica.

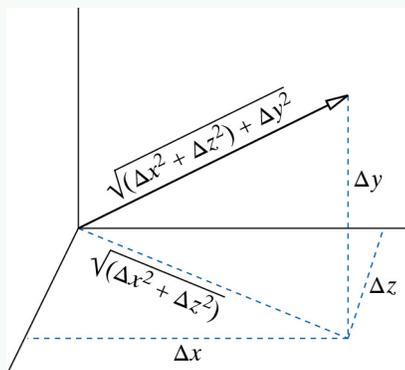


Figura S1.43 O teorema de Pitágoras em três dimensões.

Esse cálculo foi feito para a componente x do movimento, mas podemos generalizar nosso resultado para o movimento tridimensional real em um gás. A figura S1.43 mostra um deslocamento tridimensional envolvendo Δx , Δy e Δz .

Você pode ver na figura S1.43 uma versão tridimensional do teorema de Pitágoras para triângulos. Podemos supor que o movimento em cada dimensão é independente dos movimentos nas demais duas dimensões, e obtemos o seguinte resultado:

$$\Delta r_{\text{rqm}} = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2} = \sqrt{Nd_x^2 + Nd_y^2 + Nd_z^2} = (\sqrt{N})d$$

(Aqui, d_x é a componente na direção x do livre caminho médio tridimensional d .)

Escrevendo o deslocamento rqm em termos da rapidez média v , do tempo t e do livre caminho médio d , temos

$$\Delta r_{\text{rqm}} = \sqrt{vd}\sqrt{t}$$

Esse resultado é um tanto incomum, porque prevê (corretamente, a propósito) que para esse processo aleatório o deslocamento em relação ao ponto de partida é proporcional à raiz quadrada do tempo, e não ao tempo.

RESUMO

IDEIAS-CHAVE

- Podemos modelar um gás como minúsculas esferas em rápido movimento aleatório.
- Aplicar ideias estatísticas a esse modelo microscópico nos permite prever as relações macroscópicas entre pressão, volume e temperatura, incluindo a lei dos gases ideais.
- A definição de temperatura em termos de entropia é consistente com a escala de temperatura usual.
- Tanto trabalho quanto transferência de energia em virtude de uma variação de temperatura (calor) podem alterar a temperatura e/ou o volume de um gás em um recipiente com um pistão móvel.
- A eficiência alcançável de máquinas que convertem energia térmica em trabalho útil é limitada pela segunda lei da termodinâmica.

Livre caminho médio d : $n[\pi(R+r)^2(d)] \approx 1$

Raiz quadrada da rapidez quadrática média: $v_{\text{rqm}} \equiv \sqrt{v^2}$

Trabalho realizado sobre um gás: $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$

Primeira lei da termodinâmica: $\Delta E_{\text{sis}} = W + Q$

Calor específico molecular a volume constante C_V : $Q = NC_V\Delta T$

Calor específico molecular a pressão constante C_P : $Q = NC_P\Delta T$

Número de moléculas de gás atingindo uma área A por segundo = $\frac{1}{4}nA\bar{v}$ (3-D; várias velocidades)

$$P = \frac{2}{3}n \left(\frac{\bar{p}^2}{2m} \right) = nk_B T$$

em que $n = N/V$ (número de moléculas por metro cúbico) Para uma molécula de um gás poliátômico,

$$\Delta \bar{E}_{\text{tot}} = \Delta \left(\frac{3}{2}k_B T + \bar{E}_{\text{rot}} + \bar{E}_{\text{vib}} \right)$$

$C_V = \frac{3}{2}k_B$ para um gás monoatômico (He, etc.)

$C_V \geq \frac{3}{2}k_B$ para outros gases (N_2 , etc.)

$C_P = C_V + k_B$ (calor específico molecular)

$C_P = C_V + R$ (calor específico molar)

Em uma compressão a temperatura constante (isotérmica),

$$W_{\text{pelo pistão}} = Q_{\text{sobre o entorno}} = Nk_B T \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Em uma compressão sem calor (adiabática),

$PV^\gamma = \text{constante}$, em que $\gamma = C_P/C_V$, e também

$$T^{(C_V/k_B)} V = \text{constante}$$

$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$R = (6,02 \times 10^{23})k_B = 8,3 \text{ J/K}$

Nas “condições normais de temperatura e pressão” (CNTP, que envolvem temperatura de 0°C ou 273 K , e uma pressão de 1 atm), um mol de um gás ocupa $22,4$ litros (um litro são 1000 centímetros cúbicos).

A pressão ao nível do mar (1 atm) is $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

Taxa de transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura:

$$\dot{Q} = \sigma A \frac{(T_A - T_B)}{L} \text{ (J/s)}$$

Para uma motor cíclico operando entre uma alta temperatura T_A e uma baixa temperatura T_B temos:

Varição de entropia do universo para máquinas térmicas reais:

$$\Delta S_{\text{Universo}} = -\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \geq 0$$

QUESTÃO

Q1 Como varia o livre caminho médio de um átomo em um gás se a temperatura aumenta e o volume é mantido constante? Explique sucintamente.

PROBLEMAS

Seção S1.2

••P2 Um gás escapa a uma taxa L (em moléculas por segundo) através de um pequeno orifício circular. Se a densidade do gás, a temperatura em kelvin e o raio do orifício dobram, qual a nova taxa de escape?

••P3 Suponha que façamos um orifício circular de 4 mm de diâmetro em um balão. Calcule a taxa inicial segundo a qual o cloro gasoso escapa através do orifício (a 0°C), em termos do número de átomos de cloro deixando o balão por segundo.

••P4 Qual o tempo aproximado entre colisões para uma particular molécula de ar?

••P5 Em um exemplo da seção S1.2, consideramos o vazamento de um balão flexível de festas. Se o vazamento ocorre de um recipiente rígido (um tanque de metal, por exemplo), o número de átomos por metro cúbico, n , diminuirá com o tempo t . Se o volume total do tanque é V , há $N = nV$ átomos no tanque em um instante qualquer, de modo que podemos escrever a seguinte equação diferencial (ou seja, uma equação que envolve derivadas):

$$\frac{d}{dt}(nV) = -\frac{1}{4}nA\bar{v}$$

Essa equação diz que “a taxa de variação do número de átomos no tanque é igual ao negativo da taxa segundo a qual os átomos deixam o tanque”. (a) Mostre que a equação diferencial é satisfeita pela densidade numérica

$$n = n_{\text{inicial}}e^{-(A\bar{v}/4V)t}$$

em que t é o tempo decorrido desde a abertura do orifício. Simplesmente substitua a função de n e sua derivada na equação e mostre que os dois lados da equação são iguais para todos os valores do tempo t . Mostre também que a densidade inicial de partículas é igual a n_{inicial} . (b) Apesar da matemática mais sofisticada, essa solução é na verdade apenas uma aproximação, porque a rapidez média não é constante, mas diminui. Suponha, no entanto, que utilizemos um aquecedor para manter o recipiente e o gás a uma temperatura praticamente constante, de modo que a rapidez média de fato permaneça constante. Suponha que o recipiente (rígido) seja novamente uma esfera de 30 cm de diâmetro, com um orifício circular de 1 mm de diâmetro. Estime o tempo necessário para que a maior

A eficiência de uma máquina térmica real:

$$\text{Eficiência} = \frac{W}{Q_A} \leq 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

O sinal = é válido apenas se a máquina térmica é reversível (processos extremamente lentos, sem atrito). Uma máquina térmica operada em reverso é um refrigerador (ou uma bomba de calor).

parte do hélio escape. Explique sua escolha para o significado de “a maior parte”.

••P6 O minério de urânio natural consiste principalmente do isótopo U-238 (92 prótons e 146 nêutrons), mas 0,7% do minério consiste do isótopo U-235 (92 prótons e 143 nêutrons). Como apenas o U-235 sofre fissão em um reator, processos industriais são utilizados para enriquecer o urânio, aumentando a concentração de U-235.

Um dos métodos de enriquecimento é a “difusão gasosa”. O gás UF_6 , hexafluoreto de urânio, é produzido a partir de suprimentos de urânio e flúor (cada átomo de flúor tem 9 prótons e 10 nêutrons). Um recipiente é preenchido com o gás UF_6 . Há minúsculos orifícios no recipiente, e moléculas de gás vazam através dos orifícios para um recipiente adjacente, em que bombas sugam o gás que escapa. (a) Explique por que o gás que vaza inicialmente para o segundo recipiente tem uma fração ligeiramente maior de U-235 do que aquela encontrada no urânio natural. (b) Estime grosseiramente a variação na concentração de U-235 que pode ser obtida na prática em um único estágio desse processo de separação. Explique as aproximações e hipóteses simplificadoras que fizer para obter essa estimativa. (c) Um reator nuclear típico requer urânio que tenha sido enriquecido até o ponto em que cerca de 3% do urânio corresponda a U-235. Estime grosseiramente o número necessário de estágios de difusão gasosa (ou seja, o número de vezes que se deve permitir ao gás vazar de um recipiente para outro). Note que os efeitos são multiplicativos.

É por isso que uma usina de difusão gasosa tem um grande número de estágios, cada um operando a alta pressão, tornando esse procedimento caro. A primeira grande usina de difusão gasosa foi construída durante a Segunda Guerra Mundial, em Oak Ridge, no Tennessee, Estados Unidos, e utilizava a eletricidade barata fornecida pela Tennessee Valley Authority.

••P7 Você está em uma espaçonave que mede 8 m por 3 m por 3 m, quando ela é atingida por um pedaço de lixo espacial, produzindo um orifício circular de 4 mm de raio, infelizmente em uma posição que só pode ser alcançada através de uma demorada caminhada espacial. Estime o tempo de que você dispõe para fechar o vazamento. Explique que aproximações fez ao avaliar a seriedade da situação.

Seção S1.4

••P8 Um meteoro aproximadamente esférico, feito inteiramente de ferro (densidade de cerca de 8 g/cm^3) move-se através do ar em direção

ao solo, a uma baixa altitude. No instante em que sua rapidez é de 1×10^4 m/s, calcule a taxa aproximada de variação na rapidez do meteoro. Faça a análise para dois meteoros diferentes—um com raio de 10 m e outro com um raio de 100 m.

Parta de princípios fundamentais. Não tente utilizar alguma equação existente que seja válida em uma situação muito diferente. Siga o tipo de *raciocínio* usado neste suplemento, aplicado à nova situação, ao invés de tentar utilizar os *resultados* deste suplemento.

Uma diferença essencial com relação às análises anteriores é que o meteoro move-se muito mais rapidamente que a rapidez térmica média das moléculas de ar, de modo que é uma boa aproximação considerar as moléculas de ar abaixo do meteoro como se estivessem essencialmente paradas, e supor que nenhuma molécula de ar consegue emparelhar com o meteoro e atingi-lo por cima. O meteoro produz temporariamente um buraco na atmosfera, um vácuo, que é explosivamente preenchido pelo ar que retorna após a passagem do meteoro.

Há boa evidência de que um enorme meteoro, com talvez 10 km de diâmetro, tenha atingido a Terra nas proximidades da península de Yucatán, no sul do México, há cerca de 65 milhões de anos, causando tamanho dano que levou à extinção dos dinossauros. Veja um excelente relato em *T. rex and the Crater of Doom* (“O tiranossauro rex e a cratera da morte”), de Walter Alvarez (Princeton University Press, 1997). Alvarez é o geólogo que fez as primeiras descobertas que levaram a nossa compreensão atual desse evento cataclísmico.

••P9 Um recipiente rígido e termicamente isolante com um volume de 22,4 litros é preenchido com um mol de gás hélio (4 g por mol) a uma temperatura de 0°C (273 K). O recipiente situa-se em uma sala, cercado por ar nas CNTP. (a) Calcule a pressão no interior do recipiente em N/m^2 . (b) Calcule a raiz quadrada da rapidez quadrática média dos átomos de hélio. (c) Agora abra um pequeno orifício quadrado no recipiente, com área 1×10^{-8} m^2 (o orifício tem 0,1 mm de lado). Após 5 s, quantos átomos de hélio deixaram o recipiente? (d) Moléculas de ar da sala penetram o recipiente através do orifício durante esses 5 s. O que é maior, o número de moléculas de ar que penetram o recipiente ou o número de átomos de hélio que escapam dele? Explique sucintamente. (e) A pressão no interior do recipiente aumenta ligeiramente, permanece a mesma ou diminui ligeiramente durante esses 5 s? Explique sucintamente. Se tiver que fazer hipóteses simplificadoras, explicita-as claramente.

Seção S1.5

•P10 Se você expandir o volume de um gás contendo N moléculas até dobrar o volume original, enquanto mantém a temperatura constante, qual é a energia transferida do entorno em virtude de uma diferença de temperatura?

•P11 Se você comprimir um volume de hélio contendo N átomos até diminuir pela metade o volume original, em um cilindro bem isolado, qual é a razão entre a pressão final e a pressão original?

••P12 Um mol de nitrogênio é comprimido (depositando uma grande quantidade de areia sobre o pistão) até um volume de 12 litros à temperatura ambiente (293 K). O cilindro é colocado sobre um aquecedor elétrico cuja temperatura é mantida em 293,001 K. Uma expansão quase-estática é realizada a temperatura constante, pela remoção lenta de grãos de areia do topo do pistão, com a temperatura do gás mantida a 293 K. Quando o volume é de 18 litros, quanta energia Q foi transferida do aquecedor para o gás? Quanto trabalho W foi realizado pelo pistão sobre o gás? De quanto variou a energia do gás?

(Você deve supor que não há transferência de energia do gás para o ar circundante, e não há atrito no movimento do pistão. Ambas as

hipóteses são irrealistas, mas há processos que podem ser aproximados por uma expansão a temperatura constante. Este problema é uma idealização de um processo real.)

••P13 Dois mols de nitrogênio são comprimidos (depositando uma grande quantidade de areia sobre o pistão) até um volume de 11 litros à temperatura ambiente (293 K). O cilindro é colocado sobre um aquecedor elétrico cuja temperatura é mantida em 293,001 K. Uma expansão quase-estática é realizada a temperatura constante, pela remoção lenta de grãos de areia do topo do pistão, com a temperatura do gás mantida a 293 K. (Você deve supor que não há transferência de energia do gás para o ar circundante em virtude de uma diferença de temperatura, e que não há atrito no movimento do pistão. Ambas as hipóteses são irrealistas, mas há processos que podem ser aproximados por uma expansão a temperatura constante. Este problema é uma idealização de um processo real.) (a) Quando o volume é de 20 litros, quanta energia Q foi transferida do aquecedor para o gás? (b) Quanto trabalho W foi realizado pelo pistão sobre o gás? (c) De quanto variou a energia do gás?

••P14 A pressão atmosférica ao nível do mar é de cerca de 1×10^5 N/m^2 , correspondente a cerca de 15 libras por polegada quadrada (psi). Um pneu de bicicleta normalmente recebe uma pressão de 50 psi acima da pressão atmosférica (“calibragem em libras”), equivalente a cerca de 65 psi. Ao encher rapidamente um pneu de bicicleta, partindo da pressão atmosférica, até que valor aproximado sobe a temperatura do ar? Explique as aproximações e hipóteses simplificadoras que utilizar.

••P15 Um cilindro horizontal de 10 cm de diâmetro contém gás hélio a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Um pistão mantém o gás no interior de uma região do cilindro com 20 cm de extensão. (a) Se você puxar *rapidamente* o pistão para fora por uma distância de 12 cm, qual é a temperatura aproximada do hélio imediatamente a seguir? Que aproximações você fez? (b) Que trabalho você realizou, incluindo o sinal? (Note que você precisa considerar o ar exterior além do hélio no interior ao calcular o trabalho que *you* realiza.) (c) Imediatamente após o puxão, que força você exerce sobre o pistão para mantê-lo fixo (com o hélio contido em um volume cuja extensão é de $20 + 12 = 32$ cm)? (d) Você aguarda um pouco até que o hélio lentamente retorne à temperatura ambiente, mantendo o pistão em sua posição atual. Após esse tempo, que força você precisa exercer para manter o pistão fixo? (e) Em seguida, *lentamente*, você permite que o pistão retorne para o interior do cilindro, parando quando a região do gás hélio tem extensão de 25 cm. Que força você precisa exercer para manter o pistão nessa posição? Que aproximações você fez?

Seção S1.6

••P16 Uma barra de alumínio de 30 cm de comprimento e de seção transversal de 3 cm por 4 cm é conectada entre dois grandes blocos de metal a temperaturas de 135°C e 20°C , e transfere-se energia do bloco mais quente para o bloco mais frio a uma taxa \dot{Q}_1 . Se ao invés disso os blocos forem conectados por uma barra que tem comprimento de 20 cm e seção reta de 3 cm por 2 cm, qual será a taxa de transferência de energia?

••P17 A condutividade térmica do cobre (um bom condutor térmico) é de 400 W/K/m (para comparação, a condutividade térmica do ferro é de cerca de 70 W/K/m , e a do vidro é de somente cerca de 1 W/K/m). Uma extremidade de uma barra de cobre de lado 1 cm e comprimento 30 cm é imersa em uma grande panela de água fervente (100°C), e a outra extremidade é encaixada em um grande bloco de gelo (0°C). São necessários cerca de 335 J para derreter 1 g de gelo. Quanto tempo leva para derreter 1 g de gelo? Durante esse tempo a entropia do Universo aumenta, diminui ou permanece constante?

Seção S1.7

•P18 Qual a eficiência de um motor de Carnot se a fonte é um grande recipiente com água fervente e o sumidouro é um grande bloco de gelo derretendo?

•P19 Suponha que a baixa temperatura do subsolo de onde extraímos energia para uma bomba de calor seja de 5°C , que queiramos manter a casa a uma temperatura de 20°C . Qual o trabalho em joules que deve ser fornecido pela bomba de calor para cada joule de energia retirada da casa?

•P20 Um motor (quase) reversível é utilizado para derreter gelo e para realizar trabalho útil. Se o motor realiza 1000 J de trabalho e rejeita 400 J para o gelo, qual a temperatura a fonte quente?

•P21 Em um ciclo de uma máquina de Carnot operando entre uma fonte quente e um sumidouro frio, uma consequência da segunda lei da termodinâmica é que $Q_A/T_A = Q_B/T_B$. Esse resultado é independente do tipo de material que constitui a substância de trabalho da máquina. É instrutivo verificar esse resultado para um modelo específico para o qual podemos efetuar explicitamente todos os cálculos. Considere um ciclo reversível de um gás ideal de N moléculas, partindo de uma temperatura T_A e de um volume V_1 . (a) Realize uma expansão

a temperatura constante (isotérmica) até o volume V_2 , e calcule a transferência associada de energia Q_A para o gás. (b) Em seguida, realize uma expansão sem calor (adiabática) até o volume V_3 e a temperatura T_B . (c) Depois, realize uma compressão a temperatura constante (isotérmica) até o volume V_4 , e calcule a transferência associada de energia Q_B para fora do gás. (d) Finalmente, realize uma compressão sem calor (adiabática) de volta ao estado inicial, de temperatura T_A e volume V_1 .

•P22 Suponha que haja uma taxa de entrada de energia de 50 W através do isolamento de um refrigerador, que mantemos a 3°C . Qual é a mínima potência elétrica necessária para remover continuamente essa entrada de energia, mantendo a temperatura baixa? Nesse caso, qual é a taxa com que o refrigerador despeja energia no ambiente? A temperatura ambiente é de cerca de 20°C .

Seção S1.9

•P23 Como você já calculou, a rapidez média de uma molécula de ar à temperatura ambiente é de cerca de 500 m/s , e vimos na seção S1.3 que o livre caminho médio é de cerca de $7 \times 10^{-8}\text{ m}$. Quanto vale Δt_{rqm} para uma molécula de ar após 1 s ?

RESPOSTAS DOS PONTOS DE VERIFICAÇÃO

1 T diminui porque v média diminui.

2 1×10^{22} moléculas por segundo

3 $L \approx 3 \times 10^{-9}\text{ m}$

4 $1 \times 10^5\text{ N/m}^2$

5 $\frac{3}{2}k_B + k_B = \frac{5}{2}k_B$

$$6 \left(\frac{PV}{Nk_B} \right)^{c_v/k_B} V = \text{constante}$$

$$P^{c_v/k_B} V^{c_v/k_B+1} = \text{nova constante}$$

Eleve a (k_B/C_V) :

$$PV^{1+k_B/C_V} = PV^{(C_V+k_B)/C_V} = PV^{C_P/C_V}$$

7 0,48