

As leis da Termodinâmica

A primeira lei da Termodinâmica é uma aplicação do princípio da conservação da energia. A segunda lei tem caráter estatístico e estabelece a forma preferencial de evolução do Universo.

▶ 9.1 Considerações preliminares

O trabalho e o calor relacionam-se com a transferência de energia entre um sistema e o meio exterior.

▶ 9.2 O princípio da conservação da energia aplicado à Termodinâmica

A primeira lei da Termodinâmica é uma reafirmação do princípio da conservação de energia e é válida para qualquer processo natural que envolva trocas energéticas.

▶ 9.3 Transformações gasosas

As transformações de um gás ideal são examinadas considerando a primeira lei da Termodinâmica.

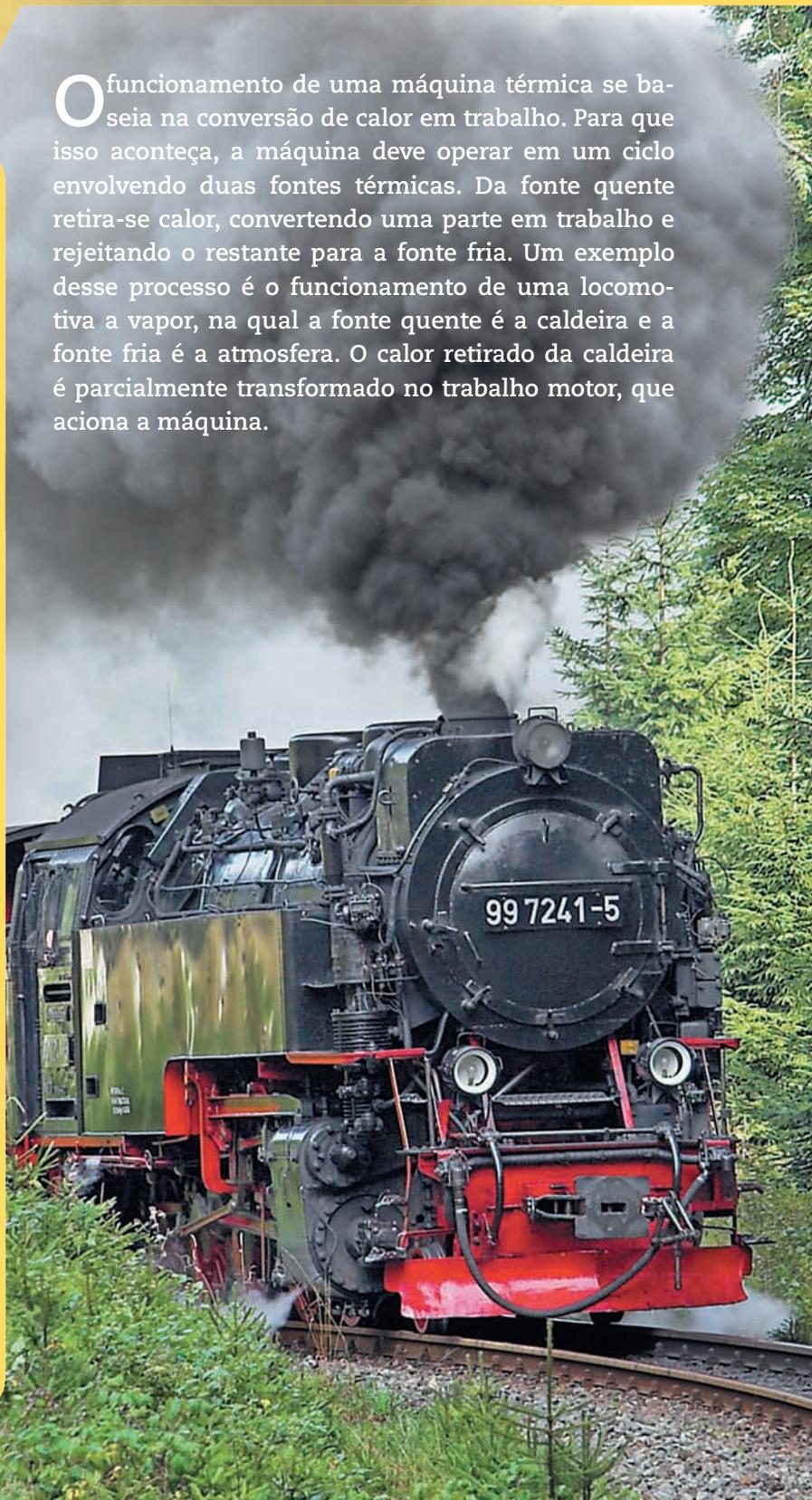
▶ 9.4 A conversão de calor em trabalho

A segunda lei da Termodinâmica tem caráter estatístico e expressa o sentido preferencial com que os sistemas evoluem espontaneamente.

▶ 9.5 Princípio da degradação da energia

Os fenômenos naturais acontecem no sentido dos estados mais prováveis, havendo a passagem de um estado mais ordenado para um estado menos ordenado.

O funcionamento de uma máquina térmica se baseia na conversão de calor em trabalho. Para que isso aconteça, a máquina deve operar em um ciclo envolvendo duas fontes térmicas. Da fonte quente retira-se calor, convertendo uma parte em trabalho e rejeitando o restante para a fonte fria. Um exemplo desse processo é o funcionamento de uma locomotiva a vapor, na qual a fonte quente é a caldeira e a fonte fria é a atmosfera. O calor retirado da caldeira é parcialmente transformado no trabalho motor, que aciona a máquina.



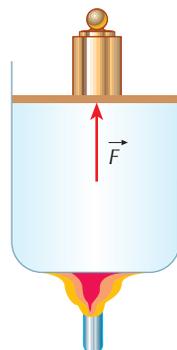
» **Objetivos**

- ▶ Compreender a relação entre calor e trabalho.
 - ▶ Obter o trabalho realizado por um gás numa transformação isobárica pela definição de trabalho e pelo diagrama $p \times V$ e generalizá-lo para uma transformação qualquer.
 - ▶ Analisar o trabalho realizado por um gás numa transformação isobárica.

» **Termos e conceitos**

- trabalho interno
- trabalho externo

A Termodinâmica é o estudo das relações entre as quantidades de calor trocadas e os trabalhos realizados num processo físico, envolvendo um corpo (ou um sistema de corpos) e o resto do Universo (que denominamos **meio exterior**). Por exemplo, um gás contido num cilindro provido de êmbolo (fig. 1), ao ser aquecido, age com uma força \vec{F} sobre o êmbolo, deslocando-o. Assim, o sistema recebe calor (Q) do meio exterior e a força \vec{F} aplicada pelo sistema realiza um trabalho \mathcal{Z} sobre o meio exterior.



◀ **Figura 1.** O gás, ao receber calor do meio exterior, realiza trabalho sobre ele.

Por condução, o **calor** se transfere de um corpo para outro ou entre partes de um corpo, em consequência de choques moleculares. Quanto maior a temperatura, maiores as velocidades das moléculas e mais frequentes os choques entre elas. Desse modo, ocorre transferência de energia cinética para as moléculas de menor velocidade, isto é, para as regiões de menor temperatura. Podemos, portanto, considerar a temperatura uma propriedade que determina o sentido em que se propaga o calor.

O **trabalho**, do mesmo modo que o calor, também se relaciona com transferência de energia. No entanto, o trabalho corresponde a **trocadas energéticas sem influência de diferenças de temperatura** – e nesse aspecto se distingue do calor. O trabalho é realizado por uma força \vec{F} , considerando-se o sistema como um todo, independentemente do movimento de suas moléculas, e por isso não depende da temperatura.

Quando o sistema como um todo produz um deslocamento ao agir com uma força sobre o meio exterior, o trabalho realizado é denominado **trabalho externo**. No exemplo da **figura 1**, o gás, ao se expandir deslocando o êmbolo, realiza um trabalho externo sobre o meio que o envolve.

O trabalho executado por uma parte do sistema sobre outra do mesmo sistema é chamado de **trabalho interno**. Assim, as forças de interação entre as moléculas do gás realizam um trabalho interno. No estudo da Termodinâmica só consideramos o trabalho externo, que chamaremos, de agora em diante, simplesmente de **trabalho**.

◀ Em uma usina termoeletrica, a rotação das turbinas é feita pelo vapor-d'água produzido pela queima de um combustível como, por exemplo, o carvão. Nesse caso, o vapor em expansão realiza um trabalho externo.

Trabalho numa transformação

Considere um gás contido num cilindro cujo êmbolo pode se movimentar livremente e sobre o qual há um peso de massa m (fig. 2A). Durante qualquer transformação sofrida pelo gás, a pressão se mantém constante, pois o peso colocado sobre o êmbolo não varia. Sejam p a pressão, V_1 o volume e T_1 a temperatura do gás na situação inicial.

Fornecendo calor Q ao sistema, por meio de uma fonte térmica (fig. 2B), o gás se expande, deslocando o êmbolo de uma distância d . Na situação final (fig. 2C), o volume do gás é V_2 e a temperatura é T_2 , mantendo-se a pressão constante p .

O gás exerceu uma força \vec{F} sobre o êmbolo, provocando sobre ele um deslocamento d e realizando um trabalho \mathcal{Z} , dado por:

$$\mathcal{Z} = Fd$$

Mas: $F = pA$. Sendo p a pressão do gás e A a área do êmbolo, vem:

$$\mathcal{Z} = pA$$

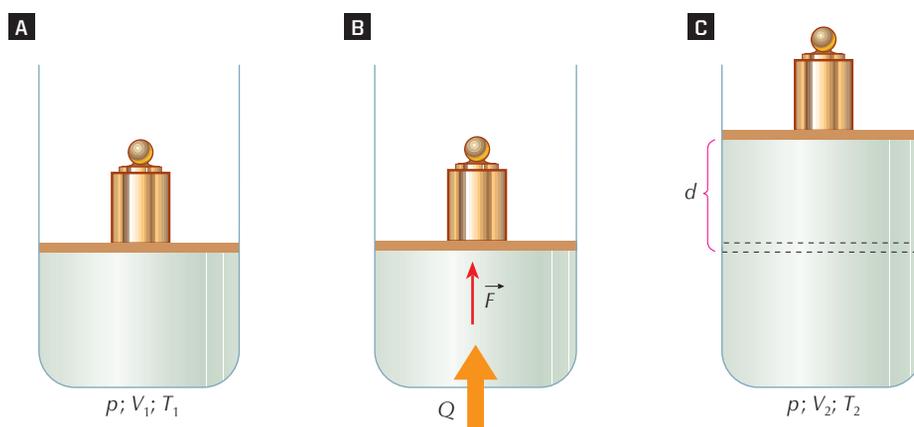


Figura 2. O gás, inicialmente no estado p, V_1, T_1 , recebe uma quantidade de calor Q (de uma chama, por exemplo) e passa para o estado p, V_2, T_2 , realizando o trabalho $\mathcal{Z} = p \cdot (V_2 - V_1)$.

O produto $Ad = \Delta V$ é a variação de volume ocorrida. Assim, o trabalho \mathcal{Z} realizado pelo gás sobre o meio exterior é dado por:

$$\mathcal{Z} = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) \quad \text{[trabalho numa transformação isobárica]}$$

O trabalho é uma grandeza algébrica e assume, no caso, o sinal da variação de volume ΔV , uma vez que a pressão p é sempre positiva.

Numa expansão, a variação de volume é positiva e, portanto, o trabalho realizado é positivo. Como o trabalho representa uma transferência de energia, o gás, ao se expandir, está perdendo energia, embora esteja também recebendo energia na forma de calor da fonte térmica.

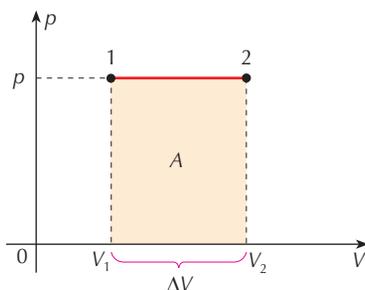
Numa compressão, a variação de volume é negativa e, portanto, o trabalho realizado é negativo. Assim, quando um gás é comprimido, está recebendo energia do meio exterior.

$$\mathcal{Z} = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) \quad \begin{cases} V_2 > V_1 \Rightarrow \Delta V > 0 \Rightarrow \mathcal{Z} > 0 \\ V_2 < V_1 \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow \mathcal{Z} < 0 \end{cases}$$

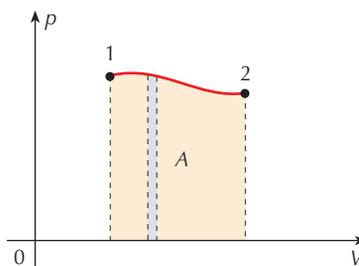
É usual dizer que, na expansão, o gás (sistema) realiza trabalho sobre o meio exterior e, na compressão, o meio exterior realiza trabalho sobre o gás.

No diagrama da pressão em função do volume (diagrama de trabalho), o produto $p \cdot \Delta V$ corresponde numericamente à área destacada na **figura 3**, compreendida entre a reta representativa da transformação e o eixo das abscissas.

Podemos generalizar essa conclusão (**fig. 4**), considerando uma transformação qualquer entre dois estados do gás. Admitamos uma série de pequenas transformações isobáricas elementares. Em cada uma delas, a área do retângulo individualizado equivale numericamente ao trabalho realizado. A soma dos vários retângulos fornece o trabalho total realizado na transformação.



▶ **Figura 3.** O trabalho realizado é dado numericamente pela área destacada:
 $Z_{12}^N = A$. Observe que $Z_{21}^N = -A$.

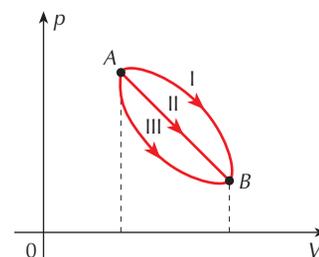


▶ **Figura 4.** O trabalho realizado é dado numericamente pela área destacada, qualquer que seja a transformação entre dois estados do gás: $Z_{12}^N = A$ e $Z_{21}^N = -A$.

Entre dois estados quaisquer do gás, podemos considerar uma infinidade de processos e, portanto, uma infinidade de valores para o trabalho realizado. Sendo assim, o trabalho realizado numa transformação termodinâmica depende não só dos estados inicial e final como também dos estados intermediários, isto é, do caminho entre os estados inicial e final.

Por exemplo, entre os estados indicados por A e por B, na **figura 5**, o maior trabalho é o realizado no caminho I, e o menor, no caminho III. Então, podemos escrever:

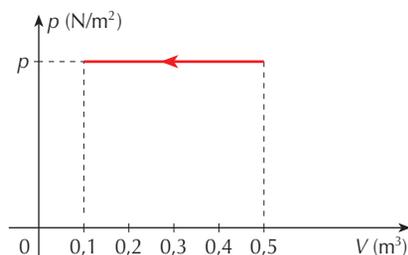
$$Z_I > Z_{II} > Z_{III}$$



▶ **Figura 5.** O trabalho realizado num processo termodinâmico depende do caminho entre os estados inicial e final.

EXERCÍCIOS RESOLVIDOS

R. 49 Cinco mols de um gás perfeito se encontram à temperatura de 600 K, ocupando um volume de $0,5 \text{ m}^3$. Mediante um processo isobárico, o gás é submetido à transformação indicada no gráfico.



- Determine a pressão exercida pelo gás durante o processo.
- Qual é a temperatura final do gás?
- Calcule o trabalho realizado na transformação, indicando como esse cálculo pode ser feito por meio do gráfico.
- O trabalho em questão é realizado pelo gás ou sobre o gás? Explique.
(Dado: $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

Solução:

- a) Na equação de Clapeyron $pV = nRT$, substituímos $n = 5$, $V = 0,5 \text{ m}^3$, $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e $T = 600 \text{ K}$:

$$p \cdot 0,5 = 5 \cdot 8,31 \cdot 600 \Rightarrow p \approx 5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$$

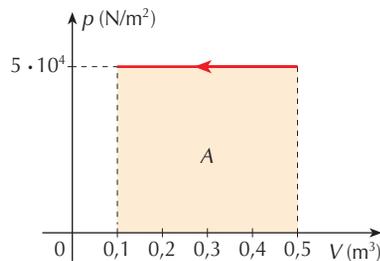
- b) Como o processo é isobárico, vale a lei de Charles. Sendo $V_1 = 0,5 \text{ m}^3$, $V_2 = 0,1 \text{ m}^3$ (gráfico) e $T_1 = 600 \text{ K}$, vem:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{0,5}{600} = \frac{0,1}{T_2} \Rightarrow T_2 = 120 \text{ K}$$

- c) O trabalho pode ser calculado por: $Z = p \cdot \Delta V$ Sendo $p = 5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ e $\Delta V = V_2 - V_1 = 0,1 \text{ m}^3 - 0,5 \text{ m}^3 = -0,4 \text{ m}^3$, temos:

$$Z = 5 \cdot 10^4 \cdot (-0,4) \Rightarrow Z = -2 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Esse trabalho também pode ser calculado pela área do retângulo destacado no gráfico:



$$A = 5 \cdot 10^4 \cdot (0,5 - 0,1) = 2 \cdot 10^4$$

Temos $|Z| \stackrel{N}{=} A$. O sinal negativo deve ser acrescentado em razão de se tratar de uma compressão; logo:

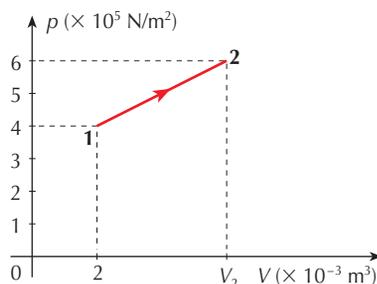
$$Z = -2 \cdot 10^4 \text{ J}$$

- d) Como o gás está sendo comprimido, isto é, seu volume está diminuindo, o trabalho é realizado sobre o gás, pelo meio exterior.

Respostas: a) $5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$; b) 120 K ; c) $-2 \cdot 10^4 \text{ J}$; d) sobre o gás.

R. 50 Certa massa de um gás ideal sofre o processo termodinâmico indicado no gráfico abaixo. Sendo $T_1 = 200 \text{ K}$ a temperatura inicial do gás no processo e $T_2 = 900 \text{ K}$ a temperatura final, calcule:

- a) o volume final da massa gasosa;
b) o trabalho realizado no processo, indicando se ele é realizado pelo gás ou sobre o gás.

**Solução:**

- a) Como se trata de uma transformação em que se modificam as três variáveis de estado, devemos aplicar a lei geral dos gases perfeitos:

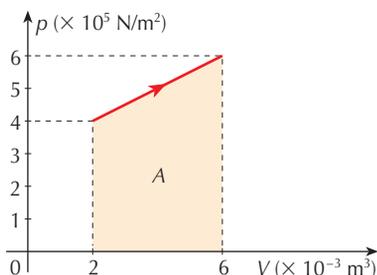
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Substituindo $p_1 = 4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, $p_2 = 6 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, $T_1 = 200 \text{ K}$, $T_2 = 900 \text{ K}$ e $V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, obtemos:

$$\frac{4 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{200} = \frac{6 \cdot 10^5 \cdot V_2}{900} \Rightarrow V_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$



- b) O trabalho realizado no processo é dado pela área do trapézio destacado no gráfico, que numericamente vale:



$$A = \frac{6 \cdot 10^5 + 4 \cdot 10^5}{2} \cdot (6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow A = 5 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \Rightarrow A = 20 \cdot 10^2 = 2 \cdot 10^3$$

Assim, o trabalho vale: $\boxed{\tau = 2 \cdot 10^3 \text{ J}}$

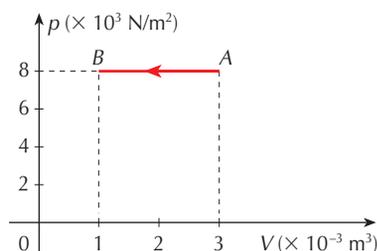
Como se trata de uma expansão, esse trabalho é positivo, sendo realizado pelo gás sobre o meio exterior.

Respostas: a) $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; b) $2 \cdot 10^3 \text{ J}$, realizado pelo gás.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

P. 158 Um gás ideal é comprimido isobaricamente como indica o gráfico. Sejam A o estado inicial e B o estado final da massa gasosa. A temperatura inicial do gás é $T_A = 300 \text{ K}$.

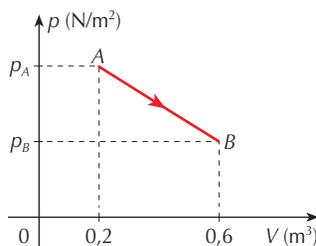
- Determine a temperatura final T_B do gás.
- Calcule, pelo gráfico, o trabalho realizado no processo.
- Esse trabalho é realizado pelo gás ou sobre o gás? Por quê?



P. 159 O gráfico mostra uma transformação sofrida por 4 mols de um gás perfeito a partir de um estado A, em que a temperatura é 500 K, até outro estado B, em que a temperatura vale 600 K.

- Determine as pressões inicial (p_A) e final (p_B) do gás.
- Calcule o trabalho realizado no processo.
- Esse trabalho é realizado pelo gás ou sobre o gás? Explique.

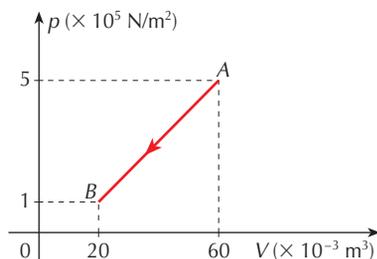
(Dado: $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)



P. 160 A massa de 56 g de um gás de massa molar $M = 28 \text{ g/mol}$, suposto ideal, sofre a transformação AB indicada no gráfico.

- Determine as temperaturas T_A e T_B dos estados inicial e final da massa gasosa.
- Calcule o trabalho realizado no processo AB.
- O trabalho em questão é realizado pelo gás ou sobre o gás? Explique.

(Dado: $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)



O princípio da conservação da energia aplicado à Termodinâmica

Objetivos

- ▶ Conceituar energia interna de um sistema.
- ▶ Compreender a relação entre a variação da energia interna de um sistema e a sua temperatura.
- ▶ Enunciar a primeira lei da Termodinâmica.

Termos e conceitos

- energia externa
- energia interna
- gás monoatômico

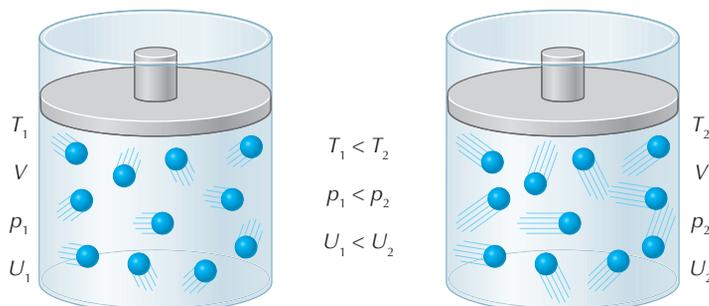
1 Energia interna. Lei de Joule para os gases perfeitos

A energia total de um sistema é composta de duas parcelas: a energia externa e a energia interna.

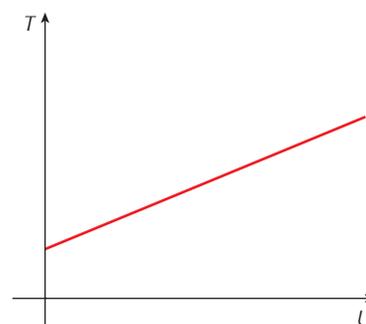
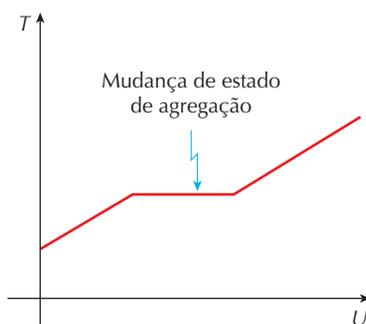
A **energia externa** do sistema é devida às relações que ele guarda com seu meio exterior – energia cinética e energia potencial.

A **energia interna** do sistema relaciona-se com suas condições intrínsecas. Num gás, corresponde às parcelas: energia térmica, que se associa ao movimento de agitação térmica das moléculas; energia potencial de configuração, associada às forças internas conservativas; energias cinéticas atômico-moleculares, ligadas à rotação das moléculas, às vibrações intramoleculares e aos movimentos intra-atômicos das partículas elementares.

Não se mede diretamente a energia interna U de um sistema. No entanto, é importante conhecer a **variação da energia interna ΔU** do sistema durante um processo termodinâmico. Para os **gases ideais monoatômicos**, essa variação é determinada somente pela variação da energia cinética de translação das moléculas que constituem o sistema.



Há processos em que a energia interna varia e a temperatura permanece constante. É o que ocorre nas mudanças de estado de agregação. A energia recebida (calor latente) durante o processo aumenta a energia interna do sistema. Assim, durante uma fusão, o estado líquido tem maior energia interna que o estado sólido, embora durante o processo não esteja ocorrendo variação de temperatura. Por outro lado, nas transformações gasosas, a variação de energia interna (ΔU) é sempre acompanhada de variação de temperatura (ΔT).



Retomemos a transformação isobárica descrita no item anterior (**página 173, fig. 2**). Vimos que o gás recebeu a quantidade de calor Q e realizou o trabalho \mathcal{Z} . Tendo ocorrido variação de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$, variou a energia cinética das moléculas do gás e, portanto, variou a energia interna. De acordo com a teoria cinética dos gases, sendo n o número de mols do gás (**página 163**), temos:

$$\text{Energia cinética molecular inicial: } E_1 = \frac{3}{2} nRT_1$$

$$\text{Energia cinética molecular final: } E_2 = \frac{3}{2} nRT_2$$

$$\text{Variação da energia cinética molecular: } \Delta E = E_2 - E_1 = \frac{3}{2} nR \cdot (T_2 - T_1)$$

Essa variação ΔE corresponde à variação da energia interna ΔU do gás, suposto ideal e monoatômico:

$$\Delta U = \Delta E = \frac{3}{2} nR \cdot (T_2 - T_1)$$

Note que, se a temperatura final T_2 é maior que a temperatura inicial T_1 , a energia interna do gás aumenta. Se T_2 for menor que T_1 , a energia interna do gás diminui. No caso de a temperatura final T_2 ser igual à inicial T_1 , a energia interna do gás não varia.

Situações possíveis	Energia interna
$T_2 > T_1 \Rightarrow \Delta T > 0 \Rightarrow \Delta U > 0$	aumenta
$T_2 < T_1 \Rightarrow \Delta T < 0 \Rightarrow \Delta U < 0$	diminui
$T_2 = T_1 \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$	não varia

Podemos, assim, enunciar a lei de Joule para os gases perfeitos:

A energia interna de uma dada quantidade de um gás perfeito é função exclusiva de sua temperatura.

2 Primeira lei da Termodinâmica

Num processo termodinâmico sofrido por um gás, há dois tipos de trocas energéticas com o meio exterior: o calor trocado Q e o trabalho realizado \mathcal{Z} .

A variação de energia interna ΔU sofrida pelo sistema é consequência do balanço energético entre essas duas quantidades. Tomando como exemplo uma transformação isobárica como a da página 173 (**fig. 2**), se o gás recebeu do meio exterior uma quantidade de calor $Q = 20 \text{ J}$ e realizou um trabalho sobre o meio exterior $\mathcal{Z} = 3 \text{ J}$, sua energia interna aumentou de $\Delta U = 17 \text{ J}$. Em outras palavras, o gás recebeu 20 J de energia do meio exterior (na forma de calor), perdeu 3 J de energia (na forma de trabalho), tendo absorvido 17 J de energia, que aumentaram a energia cinética de suas moléculas e, portanto, sua energia interna. Na **figura 6**, representam-se esquematicamente essas trocas energéticas.

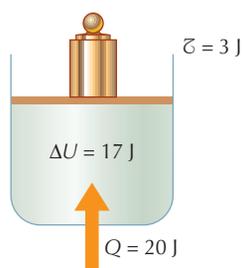


Figura 6. A variação de energia interna ΔU do gás é dada por $\Delta U = Q - \mathcal{Z}$.

Portanto, sendo Q a quantidade de calor trocada pelo sistema, \mathcal{Z} o trabalho realizado e ΔU a variação de energia interna do sistema, podemos escrever:

$$\Delta U = Q - \mathcal{Z}$$

Essa fórmula traduz analiticamente a **primeira lei da Termodinâmica**:

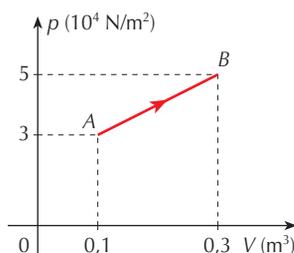
A variação da energia interna de um sistema é dada pela diferença entre o calor trocado com o meio exterior e o trabalho realizado no processo termodinâmico.

A primeira lei da Termodinâmica é uma reafirmação do princípio da conservação da energia e, embora tenha sido estabelecida tomando-se como ponto de partida a transformação de um gás, é válida para qualquer processo natural que envolva trocas energéticas.

EXERCÍCIO RESOLVIDO

R. 51 Seis mols de um gás ideal monoatômico sofrem o processo termodinâmico AB indicado no gráfico. Sendo $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, determine:

- as temperaturas inicial e final do gás;
- a variação de energia interna do gás no processo AB;
- o trabalho realizado pelo gás ao passar do estado A para o estado B;
- a quantidade de calor trocada pelo gás na transformação de A para B.



Solução:

- a) As temperaturas T_A e T_B podem ser calculadas pela aplicação da equação de Clapeyron:

$$pV = nRT.$$

Para o estado A, obtemos do gráfico: $p_A = 3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ e $V_A = 0,1 \text{ m}^3$

Para o estado B, $p_B = 5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ e $V_B = 0,3 \text{ m}^3$. Sendo $n = 6 \text{ mols}$ e $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, temos:

$$p_A V_A = nRT_A \Rightarrow 3 \cdot 10^4 \cdot 0,1 = 6 \cdot 8,31 \cdot T_A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_A \approx 60 \text{ K}$$

$$p_B V_B = nRT_B \Rightarrow 5 \cdot 10^4 \cdot 0,3 = 6 \cdot 8,31 \cdot T_B \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_B \approx 301 \text{ K}$$

- b) Como se trata de um gás ideal monoatômico, a variação de energia interna é dada por:

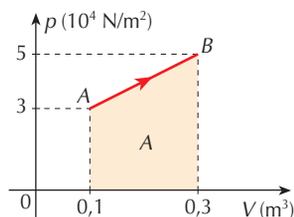
$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \cdot (T_B - T_A)$$

Então:

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot 6 \cdot 8,31 \cdot (301 - 60) \Rightarrow \Delta U \approx 1,8 \cdot 10^4 \text{ J}$$



- c) O trabalho realizado pelo gás na expansão AB pode ser calculado pela área do trapézio destacado no gráfico abaixo:



$$A = \frac{5 \cdot 10^4 + 3 \cdot 10^4}{2} \cdot (0,3 - 0,1) \Rightarrow A = 4 \cdot 10^4 \cdot 0,2 \Rightarrow A = 0,8 \cdot 10^4$$

Portanto, o trabalho vale: $z = 0,8 \cdot 10^4 \text{ J}$

- d) Aplicando ao processo a primeira lei da Termodinâmica, teremos:

$$\Delta U = Q - z \Rightarrow Q = \Delta U + z \Rightarrow Q = 1,8 \cdot 10^4 + 0,8 \cdot 10^4 \Rightarrow Q = 2,6 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Observe que, no processo AB, o gás recebeu do meio externo uma quantidade total de energia, na forma de calor, igual a $2,6 \cdot 10^4 \text{ J}$. Dessa energia, $0,8 \cdot 10^4 \text{ J}$ foram “gastos” na forma de trabalho, para expandir o gás. Os restantes $1,8 \cdot 10^4 \text{ J}$ foram “usados” para aumentar a agitação térmica das moléculas do gás e, portanto, para aumentar a sua energia interna.

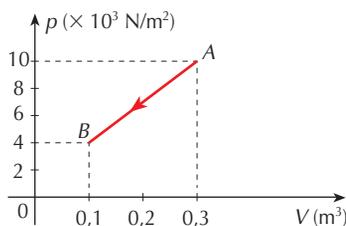
Respostas: a) $\approx 60 \text{ K}$ e $\approx 301 \text{ K}$; b) $\approx 1,8 \cdot 10^4 \text{ J}$; c) $0,8 \cdot 10^4 \text{ J}$; d) $2,6 \cdot 10^4 \text{ J}$



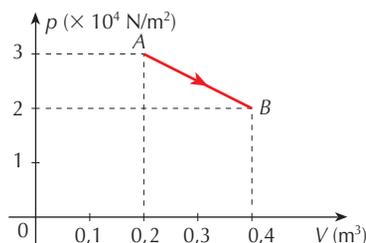
Conteúdo digital Moderna PLUS <http://www.modernaplus.com.br>
Animação: Primeira lei da Termodinâmica

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- P. 161** Certa quantidade de um gás ideal monoatômico sofre o processo termodinâmico AB indicado no gráfico. Sendo $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e $T_A = 600 \text{ K}$ a temperatura inicial do gás, determine:
- o número de mols do gás;
 - a temperatura final T_B ;
 - a variação de energia interna que o gás sofre no processo;
 - o trabalho realizado sobre o gás na compressão do estado A para o estado B;
 - a quantidade de calor que o gás troca com o ambiente no processo AB.



- P. 162** O gráfico indica uma transformação AB sofrida por 2 mols de um gás ideal monoatômico. Sendo $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, determine:
- as temperaturas inicial e final do gás;
 - a variação de energia interna do gás no processo AB;
 - o trabalho realizado pelo gás ao passar do estado A para o estado B;
 - a quantidade de calor trocada pelo gás durante a transformação AB.



Objetivos

- ▶ Analisar as transformações gasosas isotérmicas, isobáricas, isocóricas e adiabáticas a partir da primeira lei da Termodinâmica.
- ▶ Determinar o trabalho realizado por uma transformação cíclica, usando o diagrama $p \times V$.
- ▶ Compreender as relações entre calor e trabalho nas transformações cíclicas.

Termos e conceitos

- calor molar a pressão constante
- calor molar a volume constante
- relação de Mayer
- expoente de Poisson

No extintor de dióxido de carbono, o agente extintor (CO_2) é mantido no estado líquido, sob pressão. Ao acionar o gatilho, o CO_2 sofre uma rápida descompressão, passando para o estado gasoso (expansão adiabática). ❄

Vamos reexaminar, na seção, as transformações de um gás ideal (isotérmica, isobárica, isocórica e adiabática), considerando a primeira lei da Termodinâmica.

1 Transformação isotérmica (temperatura constante)

Como a temperatura não varia, a variação de energia interna do gás é **nula**:

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

Pela primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q - \mathcal{Z} = 0 \Rightarrow Q = \mathcal{Z}$$

Numa transformação isotérmica, o calor trocado pelo gás com o meio exterior é igual ao trabalho realizado no mesmo processo.

Se o gás se expande, de modo que se mantenha sempre em equilíbrio térmico com o ambiente (temperatura constante), ele absorve calor do exterior em quantidade exatamente igual ao trabalho realizado. Por exemplo, se absorver 50 J de calor do ambiente, o trabalho realizado será exatamente 50 J. No diagrama de trabalho (fig. 7), a área destacada é numericamente igual ao trabalho realizado \mathcal{Z} .

Note que, **no processo isotérmico, não há variação de temperatura, mas há troca de calor.**

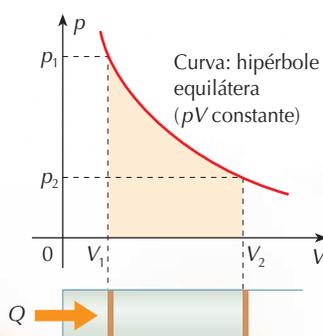


Figura 7. Expansão isotérmica ($\Delta U = 0 \Rightarrow \mathcal{Z} = Q$).

EXERCÍCIO RESOLVIDO

R. 52 Numa transformação isotérmica de um gás ideal, o produto pV é constante e vale 33.240 J. A constante dos gases perfeitos é $8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e o número de mols do gás é $n = 5$. Durante o processo, o gás recebe do meio exterior 2.000 J do calor. Determine:

- se o gás está sofrendo expansão ou compressão;
- a temperatura do processo;
- a variação da energia interna do gás;
- o trabalho realizado na transformação.

Solução:

- Recebendo calor, o gás realiza trabalho sobre o meio exterior e, portanto, se expande. O processo em questão é uma **expansão isotérmica**.
- Sendo $pV = 33.240 \text{ J}$, $n = 5$ e $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, aplicando-se a equação de Clapeyron, resulta:

$$pV = nRT \Rightarrow 33.240 = 5 \cdot 8,31 \cdot T \Rightarrow T = 800 \text{ K}$$

- Numa transformação isotérmica, não havendo variação de temperatura, é nula a variação de energia interna; assim, de acordo com a lei de Joule, temos:

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

- O gás recebe 2.000 J de calor: $Q = 2.000 \text{ J}$. Pela primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q - \tau \Rightarrow 0 = Q - \tau \Rightarrow \tau = Q \Rightarrow \tau = 2.000 \text{ J}$$

Respostas: a) Expansão isotérmica; b) 800 K; c) zero; d) 2.000 J

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

P. 163 Numa compressão isotérmica, o trabalho realizado sobre o gás é 600 J. Determine o calor cedido pelo gás no processo e a variação da energia interna.

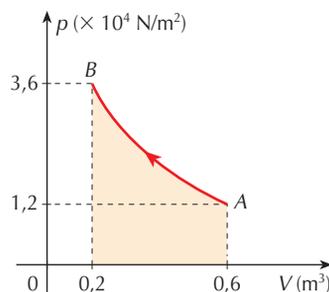
P. 164 Um gás encontra-se inicialmente sob pressão de 10^5 N/m^2 e à temperatura de 500 K, ocupando um volume de $1,66 \text{ m}^3$. O gás se expande isotermicamente ao receber 400 J de calor do meio exterior. Sendo a constante universal dos gases perfeitos $R = 8,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, determine:

- o número de mols do gás que sofre o processo;
- o trabalho realizado durante a transformação;
- a variação de energia interna do gás.

P. 165 Três mols de um gás ideal monoatômico sofrem um processo termodinâmico representado graficamente pela hipérbole equilátera AB indicada na figura. A área destacada no gráfico vale, numericamente, $9,5 \cdot 10^4$.

- Que processo o gás está sofrendo? Explique o porquê de sua conclusão.
- Em que temperatura o processo se realiza?
- Qual é a variação de energia interna do gás no processo? Por quê?
- Qual é o trabalho realizado sobre o gás nesse processo AB?
- Durante o processo AB, o gás recebe ou perde calor? Por quê? Qual é a quantidade de calor trocada pelo gás?

(Dado: $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)



2 Transformação isobárica (pressão constante)

Na transformação isobárica, o trabalho realizado é dado por:

$$\mathcal{Z} = p \cdot \Delta V$$

Sendo m a massa do gás e c_p seu **calor específico a pressão constante**, o calor trocado pelo gás, ao sofrer a variação de temperatura ΔT numa transformação isobárica, é dado por:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Nessa fórmula, fazendo $m = nM$ (sendo n o número de mols e M a massa molar do gás), temos:

$$Q = n \cdot M \cdot c_p \cdot \Delta T$$

O produto da massa molar M do gás pelo seu calor específico c_p é denominado **calor molar a pressão constante** (C_p) do gás, sendo expresso em cal/mol · K ou J/mol · K.

$$M \cdot c_p = C_p$$

Então, a quantidade de calor trocada pode ser escrita como:

$$Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Pela lei de Charles, no processo isobárico, o volume V é diretamente proporcional à temperatura T , ou seja: $V = KT$ (sendo K constante). Portanto, numa expansão isobárica (fig. 8), o volume e a temperatura aumentam, ocorrendo também aumento da energia interna do gás:

$$\Delta U > 0$$

Pela primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q - \mathcal{Z} \Rightarrow Q > \mathcal{Z}$$

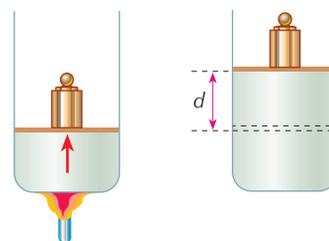


Figura 8. Expansão isobárica. O gás recebe calor e realiza trabalho ($Q > \mathcal{Z}$).

Numa expansão isobárica, a quantidade de calor recebida é maior que o trabalho realizado.

3 Transformação isocórica (volume constante)

Na transformação isocórica, o trabalho realizado é nulo, pois não há variação de volume ($\Delta V = 0$):

$$\mathcal{Z} = 0$$

Sendo m a massa do gás e ΔT a variação de temperatura, o calor trocado é dado por:

$$Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

Nessa fórmula, c_v é o **calor específico a volume constante** do gás.

Como $m = nM$, temos:

$$Q = n \cdot M \cdot C_v \cdot \Delta T$$

O produto da massa molar M do gás pelo seu calor específico c_v é o **calor molar a volume constante** C_v do gás, sendo expresso em cal/mol · K ou J/mol · K:

$$M \cdot c_v = C_v$$

Então, a quantidade de calor trocada pode ser escrita como:

$$Q = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

Ao receber calor isocoricamente (**fig. 9**), o calor recebido vai apenas aumentar a energia cinética das moléculas e, portanto, a temperatura, pois não há realização de trabalho.

Pela primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q - \mathcal{Z}. \text{ Como } \mathcal{Z} = 0, \text{ temos:}$$

$$\Delta U = Q$$

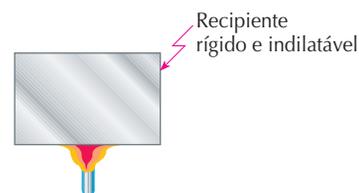


Figura 9. Transformação isocórica ($\Delta U = Q$).

Numa transformação isocórica, a variação da energia interna do gás é igual à quantidade de calor trocada com o meio exterior.

Observação

Partindo de uma mesma temperatura inicial T_1 , n mols de um gás são aquecidos até uma temperatura final T_2 (**fig. 10**) por dois processos: um isobárico AB e outro isocórico AC . Nos dois processos a variação de temperatura é a mesma e, portanto, a variação de energia interna ΔU é a mesma. Seja Q_p o calor que o gás recebe no aquecimento isobárico e Q_v o calor recebido no isocórico. Aplicando a primeira lei da Termodinâmica, obtemos:

$$Q_p = \Delta U + \mathcal{Z} \quad \text{e} \quad Q_v = \Delta U$$

Como há o trabalho $\mathcal{Z} \neq 0$ no processo isobárico, concluímos que o calor trocado sob pressão constante Q_p é maior que o calor trocado a volume constante Q_v . Sendo assim, temos:

$$Q_p > Q_v \Rightarrow c_p > c_v \Rightarrow C_p > C_v$$

Subtraindo membro a membro as duas expressões anteriores, vem: $Q_p - Q_v = \mathcal{Z}$ ①

Por outro lado, temos: $Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$ ②, $Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$ ③ e $\mathcal{Z} = p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$ ④

Substituindo ②, ③ e ④ em ①, obtemos:

$$n \cdot C_p \cdot \Delta T - n \cdot C_v \cdot \Delta T = n \cdot R \cdot \Delta T \Rightarrow C_p - C_v = R$$

Essa fórmula é válida qualquer que seja a natureza do gás e é denominada **relação de Mayer**. O valor de R vai depender das unidades em que estiverem expressos os calores molares C_p e C_v . Assim, podemos ter:

$$R \approx 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad \text{ou} \quad R \approx 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

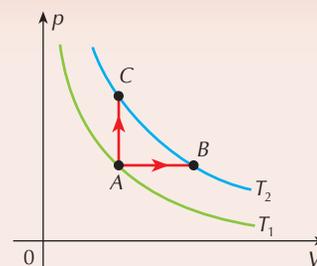


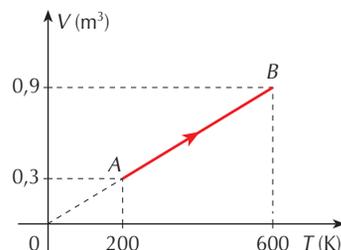
Figura 10. Nos processos AB e AC , a variação de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ é a mesma e, portanto, a variação de energia interna ΔU também é a mesma.



EXERCÍCIOS RESOLVIDOS

R. 53 A massa de 20 g de hélio (massa molar $M = 4 \text{ g/mol}$), considerado um gás ideal, dilata-se isobaricamente como mostra o gráfico. Sendo $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ a constante universal dos gases perfeitos, $c_p = 1,25 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$ o calor específico do hélio sob pressão constante e $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$, determine:

- a pressão sob a qual se realiza o processo;
- a quantidade de calor que o gás recebe durante o processo;
- o trabalho realizado pelo gás nessa dilatação;
- a variação de energia interna sofrida pelo gás.



Solução:

a) O número de mols de hélio ($M = 4 \text{ g/mol}$) existentes na massa $m = 20 \text{ g}$ é dado por:

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{20}{4} \Rightarrow n = 5 \text{ mols}$$

Para o estado A do gás: $V_A = 0,3 \text{ m}^3$ e $T_A = 200 \text{ K}$.

Como $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, utilizando a equação de Clapeyron, teremos:

$$pV_A = nRT_A \Rightarrow p \cdot 0,3 = 5 \cdot 8,31 \cdot 200 \Rightarrow \boxed{p \approx 2,77 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2}$$

b) Na fórmula $Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T$, devemos substituir os seguintes valores:

$m = 20 \text{ g}$; $c_p = 1,25 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$; $\Delta T = 600 \text{ K} - 200 \text{ K} = 400 \text{ K}$; assim:

$$Q_p = 20 \cdot 1,25 \cdot 400 \Rightarrow Q_p = 10^4 \text{ cal} \Rightarrow \boxed{Q_p = 4,18 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

c) Como o processo é isobárico, podemos calcular o trabalho realizado usando: $\tau = p \cdot \Delta V$

Do gráfico, obtemos: $\Delta V = 0,9 \text{ m}^3 - 0,3 \text{ m}^3 = 0,6 \text{ m}^3$

Substituindo, temos:

$$\tau = 2,77 \cdot 10^4 \cdot 0,6 \Rightarrow \boxed{\tau \approx 1,66 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

d) A variação da energia interna ΔU é calculada pela aplicação da primeira lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = Q - \tau \Rightarrow \Delta U = 4,18 \cdot 10^4 - 1,66 \cdot 10^4 \Rightarrow \boxed{\Delta U = 2,52 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

Respostas: a) $\approx 2,77 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$; b) $4,18 \cdot 10^4 \text{ J}$; c) $\approx 1,66 \cdot 10^4 \text{ J}$; d) $2,52 \cdot 10^4 \text{ J}$

R. 54 Admita que o aquecimento do mesmo gás do exercício anterior (de 200 K para 600 K) tivesse sido realizado isocoricamente. Determine, para essa situação:

- a quantidade de calor recebida pelo gás;
- o trabalho realizado pelo gás nesse processo;
- a variação de energia interna sofrida pelo gás.

Solução:

a) O calor molar sob pressão constante do gás pode ser calculado por: $C_p = M c_p$

Como $c_p = 1,25 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$ e $M = 4 \text{ g/mol}$, vem: $C_p = 4 \cdot 1,25 \Rightarrow C_p = 5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

Pela relação de Mayer, temos: $C_p - C_v = R$

No caso, pelas unidades usadas, temos: $R = 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

Então: $5 - C_v = 2 \Rightarrow C_v = 3 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

A quantidade de calor trocada pelo gás ($n = 5$) para o aquecimento $\Delta T = 400 \text{ K}$ será dada por:

$$Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T \Rightarrow Q_v = 5 \cdot 3 \cdot 400 \Rightarrow Q_v = 6 \cdot 10^3 \text{ cal} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q_v = 6 \cdot 10^3 \cdot 4,18 \Rightarrow \boxed{Q_v \approx 2,51 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

b) Nesse caso, o processo é **isocórico** e, portanto, não há realização de trabalho: $\tau = 0$

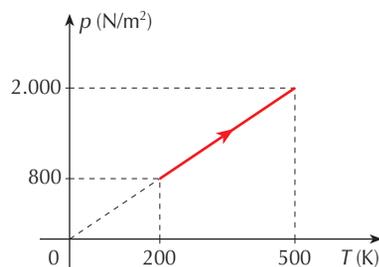
c) Aplicando a primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q_v - \tau \Rightarrow \Delta U = Q_v \Rightarrow \boxed{\Delta U \approx 2,51 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

Respostas: a) $\approx 2,51 \cdot 10^4 \text{ J}$; b) zero; c) $\approx 2,51 \cdot 10^4 \text{ J}$



R. 55 Um gás sofre certa transformação cujo gráfico $p = f(T)$, ao lado, está representando. Sendo a constante universal dos gases perfeitos $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; o número de mols do gás $n = 5$; o calor molar a volume constante do gás $C_v = 2,98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ e $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$, determine:



- a transformação sofrida pelo gás;
- o volume de gás durante o processo;
- a quantidade de calor que o gás recebe durante a transformação;
- a variação da energia interna do gás, nessa transformação.

Solução:

a) Como a função $p = f(T)$ é linear, de acordo com as leis dos gases, a transformação é **isocórica**, isto é, o volume permanece constante.

b) Do gráfico, tiramos o par de valores $p = 2.000 \text{ N/m}^2$ e $T = 500 \text{ K}$.

Sendo $n = 5$ e $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, aplicando a equação de Clapeyron, temos:

$$pV = nRT \Rightarrow 2.000 \cdot V = 5 \cdot 8,31 \cdot 500 \Rightarrow V \approx 10,4 \text{ m}^3$$

c) Para calcular a quantidade de calor recebida pelo gás, sendo $C_v = 2,98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ e $\Delta T = 300$, temos:

$$Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T \Rightarrow Q_v = 5 \cdot 2,98 \cdot 300 \Rightarrow Q_v = 4.470 \text{ cal} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q_v = 4.470 \cdot 4,18 \text{ J} \Rightarrow Q_v \approx 1,87 \cdot 10^4 \text{ J}$$

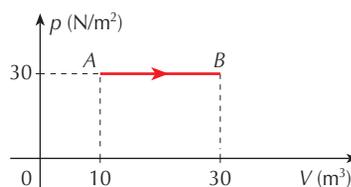
d) Aplicando a primeira lei da Termodinâmica e lembrando que na transformação isocórica não há realização de trabalho ($\zeta = 0$), temos:

$$\Delta U = Q_v - \zeta \Rightarrow \Delta U = Q_v \Rightarrow \Delta U \approx 1,87 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Respostas: a) Isocórica; b) $\approx 10,4 \text{ m}^3$; c) $\approx 1,87 \cdot 10^4 \text{ J}$; d) $\approx 1,87 \cdot 10^4 \text{ J}$

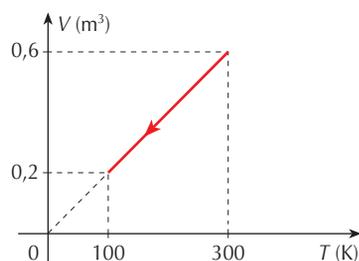
EXERCÍCIOS PROPOSTOS

P. 166 No processo isobárico indicado no gráfico ao lado, o gás recebeu 1.500 J de energia do ambiente. Determine:



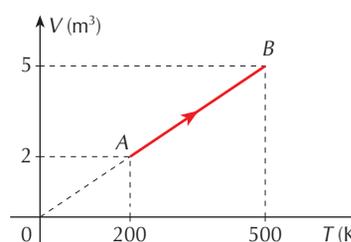
- o trabalho realizado na expansão;
- a variação de energia interna do gás.

P. 167 O gráfico representa uma compressão isobárica de um gás sob pressão de $2 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$. Sabendo que no processo o gás perdeu $2,0 \cdot 10^3 \text{ J}$ de calor, determine:



- o número de mols do gás que sofre o processo;
- o trabalho realizado sobre o gás;
- a variação de energia interna sofrida pelo gás. (Considere $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

P. 168 A quantidade de 3 mols de um gás ideal monoatômico sofre a expansão isobárica AB representada no gráfico. Sendo o calor molar sob pressão constante desse gás $C_p = 5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ e adotando $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, determine:



- a pressão sob a qual o gás se expande;
- a quantidade de calor recebida pelo gás;
- o trabalho que o gás realiza na expansão;
- a variação de energia interna sofrida pelo gás. (Dado: $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$)

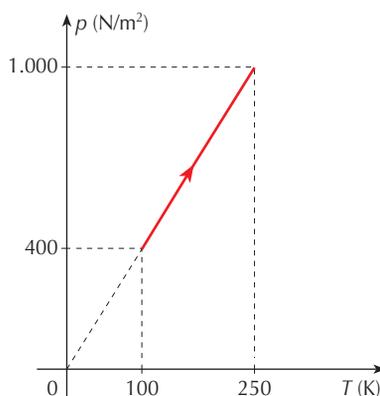


P. 169 No exercício anterior, se o aquecimento de 200 K a 500 K fosse isocórico, qual seria a quantidade de calor recebida pelo gás? Considere $R = 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$.

P. 170 Numa transformação a volume constante, um gás recebe 500 J de calor do ambiente. Qual é o trabalho realizado e a variação de energia interna do gás?

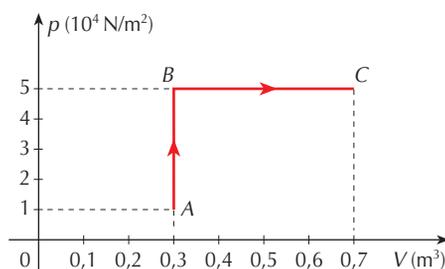
P. 171 O gráfico corresponde ao aquecimento isocórico de 1 mol de um gás perfeito, cujo calor molar a volume constante é $2,98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$. Sendo a constante universal dos gases ideais $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e sabendo que $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$, determine:

- o volume do gás durante o processo;
- a quantidade de calor recebida pelo gás;
- a variação de energia interna do gás.



P. 172 Durante o processo termodinâmico ABC indicado no gráfico ao lado, certa massa de gás ideal recebe do meio externo $8 \cdot 10^4 \text{ J}$ na forma de calor. Determine:

- o trabalho realizado na etapa AB do processo;
- o trabalho realizado na etapa BC do processo;
- o trabalho realizado em todo o processo ABC;
- a variação de energia interna sofrida pelo gás no processo ABC.



Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

4 Transformação adiabática

Um gás sofre uma transformação adiabática quando não troca calor com o meio exterior, ou seja:

$$Q = 0$$

Essa transformação pode ocorrer quando o gás está contido no interior de um recipiente termicamente isolado do ambiente ou quando ele sofre expansões e compressões suficientemente rápidas para que as trocas de calor com o ambiente possam ser consideradas desprezíveis. Aplicando a primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q - \mathcal{Z} \text{ e, sendo } Q = 0, \text{ vem: } \Delta U = -\mathcal{Z}$$

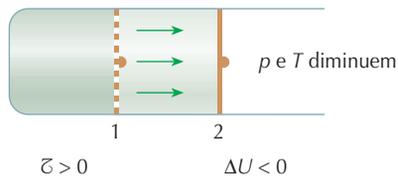
Numa transformação adiabática, a variação de energia interna é igual em módulo e de sinal contrário ao trabalho realizado na transformação.

Considere um gás perfeito contido num cilindro termicamente isolado do exterior, como mostra a **figura 11**, e provido de um êmbolo que pode deslizar sem atrito, aumentando e diminuindo o volume do gás. Observe que o gás não pode trocar calor com o ambiente, mas, havendo variação de volume, ele **pode trocar energia** com o ambiente, **na forma de trabalho**.



Numa **expansão adiabática** o trabalho é realizado **pelo gás** (fig. 11A).

A Expansão



B Compressão

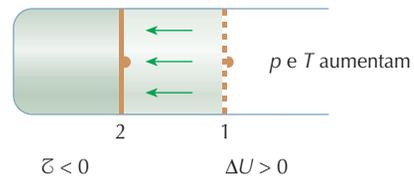


Figura 11. Transformações adiabáticas.

Por exemplo, seja 50 J o trabalho realizado por ele. Esse trabalho equivale a uma perda de energia por parte do gás. Como não há trocas de calor, essa energia provém do próprio gás, isto é, a energia interna do gás diminui de 50 J (pois: $Q = 0; \mathcal{Z} = 50 \text{ J} \Rightarrow \Delta U = -50 \text{ J}$).

Note que na **expansão adiabática** o volume aumenta e a temperatura diminui, pois a **energia interna diminui**. Em consequência, a pressão também diminui, conforme a lei geral dos gases perfeitos, ou seja:

$$\frac{pV}{T} = \text{constante}$$

Numa **compressão adiabática** (fig. 11B) o trabalho é realizado **sobre o gás**. Portanto, o gás está recebendo energia do exterior. Assim, se o trabalho realizado sobre o gás é de 50 J, ele está recebendo do ambiente 50 J de energia. Como não há trocas de calor a considerar, a energia interna do gás aumenta de 50 J ($Q = 0; \mathcal{Z} = -50 \text{ J} \Rightarrow \Delta U = 50 \text{ J}$).

Na **compressão adiabática** o volume diminui e a temperatura aumenta, pois a **energia interna aumenta** e a pressão também aumenta.



⚡ Ao se comprimir rapidamente o ar para introduzi-lo no pneu, ele sofre um processo adiabático, pois a rapidez da compressão não permite a troca de calor com o ambiente.

A pressão p e o volume V do gás, num processo adiabático, relacionam-se pela chamada **lei de Poisson***, que pode ser expressa por:

$$p \cdot V^\gamma = \text{constante}$$

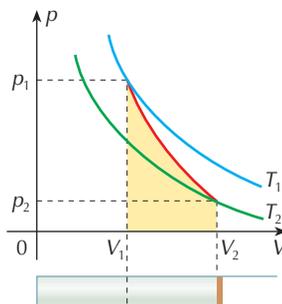
Nessa fórmula, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ é denominado **expoente de Poisson**, sendo c_p e c_v os calores específicos do gás a pressão constante e a volume constante, respectivamente.

* **POISSON**, Siméon Denis (1781-1840), matemático e físico francês, notabilizou-se principalmente por seus trabalhos nas áreas da Eletrostática e do Magnetismo.



No diagrama de trabalho ao lado (fig. 12) vemos a curva representativa da transformação adiabática (em vermelho) e as isotermas T_1 (temperatura inicial) e T_2 (temperatura final).

A área destacada em amarelo entre a curva e o eixo das abscissas equivale numericamente ao trabalho realizado na transformação adiabática.



◀ **Figura 12.** O trabalho na transformação adiabática é dado pela área destacada em amarelo.

Observação

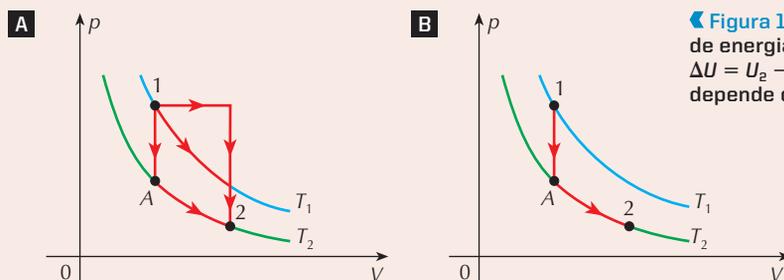
Como consequência da lei de Joule dos gases perfeitos, podemos concluir:

A variação de energia interna de um gás ideal só depende dos estados inicial e final da massa gasosa para quaisquer que sejam as transformações que levam o sistema do estado inicial ao estado final.

Desse modo, ao passar do estado 1 (temperatura T_1) para o estado 2 (temperatura T_2), representados na **figura 13**, a energia interna do gás variou de um valor U_1 para um valor U_2 . A variação de energia interna ΔU , qualquer que seja o conjunto de transformações que levam o sistema do estado 1 para o estado 2 (fig. 13A), será dada pela diferença:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Como a variação de energia interna não depende do “caminho”, no diagrama pV podemos calcular ΔU para qualquer conjunto de transformações. Por facilidade, vamos escolher a transformação isocórica 1A seguida da isotérmica A2 (fig. 13B).



◀ **Figura 13.** A variação de energia interna $\Delta U = U_2 - U_1$ não depende do “caminho”.

Pela primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U_{1A} = Q_v = m \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

$$\Delta U_{A2} = 0 \text{ (transformação isotérmica)}$$

Portanto, só há variação de energia interna na transformação 1A. Logo:

$$\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

em que c_v e C_v são, respectivamente, o calor específico e o calor molar do gás a volume constante.

Entre na rede No endereço eletrônico (em espanhol) <http://www.sc.edu.es/sbweb/fisica/estadistica/termo1/termo1.html> (acesso em agosto/2009), clicando no link “Cálculo del trabajo, calor y variación de energía interna de una transformación”, você pode realizar diversas simulações, comparando as quantidades de energia envolvidas nos diferentes tipos de transformações gasosas.



EXERCÍCIOS RESOLVIDOS

- R. 56** Um gás perfeito sofre um processo adiabático no qual realiza um trabalho de 300 J.
- O gás está se expandindo ou se contraindo? Por quê?
 - Qual é a quantidade de calor que o gás está trocando com o ambiente?
 - De quanto é a variação de energia interna do gás nesse processo?
 - Explique como se modificam as variáveis de estado (volume, temperatura e pressão) do gás nessa transformação.

Solução:

- Como o trabalho de 300 J é realizado **pelo gás**, isso significa que ele está sofrendo uma **expansão**.
- Sofrer um processo **adiabático** significa que o gás **não troca calor** com o ambiente, seja porque o gás está isolado termicamente, seja porque a expansão ocorre rapidamente. Temos, portanto:

$$Q = 0$$

- Aplicando a primeira lei da Termodinâmica, sendo $\tau = 300 \text{ J}$ e $Q = 0$, vem:

$$\Delta U = Q - \tau \Rightarrow \Delta U = 0 - 300 \Rightarrow \Delta U = -300 \text{ J}$$

Portanto, a energia interna do gás **diminui** 300 J.

- Sendo uma expansão, o **volume aumenta**. A diminuição da energia interna indica que a **temperatura diminui**. Como $\frac{pV}{T} = \text{constante}$ conclui-se que a **pressão diminui**.

Respostas: a) Expandindo-se; b) zero; c) -300 J; d) V aumenta, T e p diminuem.

- R. 57** Sob pressão de 3 atm, o volume de um gás ideal será 9 ℓ. Esse volume diminui para 1 ℓ quando o gás sofre um processo adiabático. Considere que o expoente de Poisson para esse gás seja $\gamma = 1,5$.

- Qual é a pressão final do gás?
- Se a temperatura no estado inicial era 600 K, qual é seu valor no estado final?

Solução:

- São dados: $p_1 = 3 \text{ atm}$; $V_1 = 9 \text{ ℓ}$; $V_2 = 1 \text{ ℓ}$; $\gamma = 1,5$. Na equação da lei de Poisson, teremos:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow 3 \cdot 9^{1,5} = p_2 \cdot 1^{1,5}$$

Elevando ao quadrado, temos:

$$3^2 \cdot 9^3 = (p_2)^2 \cdot 1^3 \Rightarrow 9 \cdot 729 = (p_2)^2 \cdot 1 \Rightarrow (p_2)^2 = 6.561 \Rightarrow p_2 = 81 \text{ atm}$$

- Para o estado inicial:
 $p_1 = 3 \text{ atm}$; $V_1 = 9 \text{ ℓ}$; $T_1 = 600 \text{ K}$
 Para o estado final: $p_2 = 81 \text{ atm}$; $V_2 = 1 \text{ ℓ}$; $T_2 = ?$
 Aplicando a lei geral dos gases perfeitos:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{3 \cdot 9}{600} = \frac{81 \cdot 1}{T_2} \Rightarrow T_2 = 1.800 \text{ K}$$

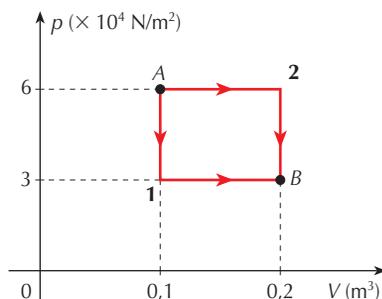
Respostas: a) 81 atm; b) 1.800 K

- R. 58** Certa quantidade de gás perfeito pode passar de um estado A para um estado B por dois “caminhos” possíveis:

- transformação isocórica seguida de uma isobárica;
- transformação isobárica seguida de uma isocórica.

Responda:

- A que estado, A ou B, corresponde maior temperatura?
- Qual é a variação de energia interna do gás no “caminho” 1 e no “caminho” 2?
- Em qual dos “caminhos” é maior o trabalho realizado pelo gás? Calcule esses trabalhos.
- Em qual dos “caminhos” é maior a quantidade de calor trocada pelo gás? Quanto valem essas quantidades de calor?



Solução:

a) No estado A: $p_A = 6 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$; $V_A = 0,1 \text{ m}^3$; T_A

No estado B: $p_B = 3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$; $V_B = 0,2 \text{ m}^3$; T_B

Aplicando a lei geral dos gases perfeitos, vem:

$$\frac{p_A V_A}{T_A} = \frac{p_B V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{6 \cdot 10^4 \cdot 0,1}{T_A} = \frac{3 \cdot 10^4 \cdot 0,2}{T_B} \Rightarrow 0,6 \cdot 10^4 \cdot T_A = 0,6 \cdot 10^4 \cdot T_B \Rightarrow \boxed{T_A = T_B}$$

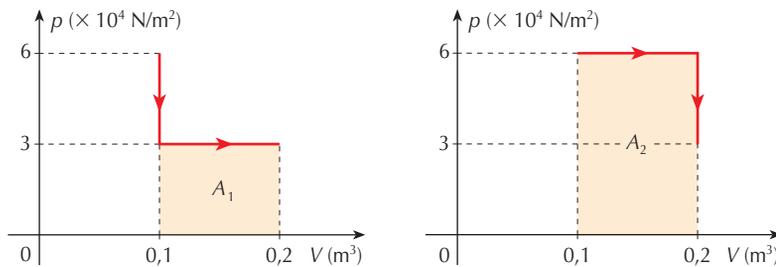
Portanto, a temperatura variou durante as transformações, mas seu valor final (no estado B) é igual ao valor inicial (no estado A).

b) Nesse caso, se as temperaturas inicial e final são iguais, o mesmo acontece com as energias internas. Portanto: $U_B = U_A$

Como $\Delta U = U_B - U_A$, temos: $\boxed{\Delta U = 0}$

Observe que a variação de energia interna é nula, independentemente do "caminho" (1, 2 ou outro qualquer) que o gás seguiu para passar do estado inicial A para o estado final B.

c) Como o trabalho nas transformações isocóricas é nulo, o trabalho em cada um dos caminhos se resume ao realizado nas transformações isobáricas. Como estes podem ser obtidos pelas áreas destacadas nos gráficos, podemos comparar as áreas, antes de calcular os trabalhos:



Como $A_2 > A_1$, temos: $\boxed{\tau_2 > \tau_1}$

Calculando:

$$A_1 = 3 \cdot 10^4 \cdot (0,2 - 0,1) = 3 \cdot 10^3 \Rightarrow \boxed{\tau_1 = 3 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

$$A_2 = 6 \cdot 10^4 \cdot (0,2 - 0,1) = 6 \cdot 10^3 \Rightarrow \boxed{\tau_2 = 6 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

d) Aplicando a primeira lei da Termodinâmica à situação do problema:

$$\Delta U = Q - \tau$$

Sendo $\Delta U = 0$, temos: $0 = Q - \tau \Rightarrow Q = \tau$

Portanto, as quantidades de calor trocadas são iguais aos respectivos trabalhos realizados.

Então:

$$\tau_2 > \tau_1 \Rightarrow \boxed{Q_2 > Q_1}$$

Quanto aos valores, temos:

$$Q_1 = \tau_1 \Rightarrow \boxed{Q_1 = 3 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

$$Q_2 = \tau_2 \Rightarrow \boxed{Q_2 = 6 \cdot 10^3 \text{ J}}$$

Respostas: a) $T_A = T_B$; b) zero; c) $\tau_2 > \tau_1$; $3 \cdot 10^3 \text{ J}$ e $6 \cdot 10^3 \text{ J}$; d) $Q_2 > Q_1$; $3 \cdot 10^3 \text{ J}$ e $6 \cdot 10^3 \text{ J}$

R. 59 Numa expansão adiabática, a temperatura de um mol de gás perfeito diminui 200 K.

O calor molar a volume constante do gás é igual a $12,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Determine:

- a quantidade de calor trocada com o meio externo;
- a variação de energia interna do gás;
- o trabalho realizado pelo gás durante o processo.

Solução:

a) Como o processo é adiabático, não há trocas de calor com o meio exterior: $\boxed{Q = 0}$

b) A variação de energia interna ΔU do gás pode ser calculada pela fórmula: $\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T$

Neste caso: $n = 1$; $C_v = 12,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; $\Delta T = -200 \text{ K}$; assim, temos:

$$\Delta U = 1 \cdot 12,5 \cdot (-200) \Rightarrow \boxed{\Delta U = -2.500 \text{ J}}$$

c) O trabalho realizado pelo gás é igual em módulo e de sinal contrário à variação de energia interna:

$$\text{Portanto: } \tau = -\Delta U \Rightarrow \tau = -(-2.500 \text{ J}) \Rightarrow \boxed{\tau = 2.500 \text{ J}}$$

Respostas: a) Zero; b) $\Delta U = -2.500 \text{ J}$; c) $\tau = 2.500 \text{ J}$



EXERCÍCIOS PROPOSTOS

P. 173 Um gás perfeito é comprimido adiabaticamente, realizando-se sobre ele um trabalho de módulo 500 J.

- Qual é a quantidade de calor que o gás troca com o meio externo durante o processo?
- Qual é a variação de energia interna sofrida pelo gás nessa transformação?
- Como se modificam o volume, a temperatura e a pressão do gás no processo adiabático em questão? Justifique.

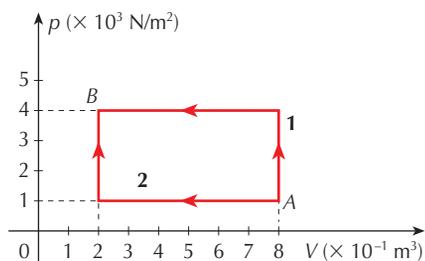
P. 174 Estabeleça, em termos de trocas energéticas e de variação das variáveis de estado, as diferenças entre a expansão isobárica e a expansão adiabática.

P. 175 Um gás perfeito ocupa um volume de 2 ℓ e exerce uma pressão de 16 atm num recinto de volume variável isolado termicamente do meio externo. Que pressão será exercida pelo gás se o volume for aumentado para 8 ℓ? O expoente de Poisson para esse gás é $\gamma = 1,5$.

P. 176 Retome o exercício anterior. Se a temperatura inicial do gás era 400 K, qual será sua temperatura ao fim da expansão sofrida?

P. 177 Certa quantidade de gás perfeito deve ser levada de um estado inicial A para um estado final B. Há dois “caminhos” possíveis para isso. Pelo “caminho” 1 é realizada uma transformação isocórica seguida de uma isobárica; pelo “caminho” 2 é realizada uma transformação isobárica e em seguida uma isocórica, conforme indicado no gráfico.

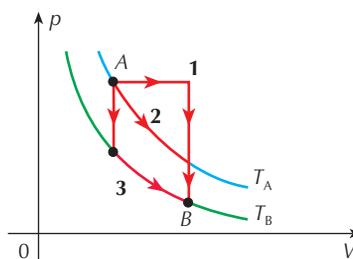
- Compare as temperaturas T_A e T_B dos estados inicial e final da massa gasosa.
- Qual é a variação de energia interna do gás nos processos 1 e 2 descritos?
- Quanto ao trabalho realizado nos dois processos, ele depende do “caminho” seguido? Em qual dos casos o trabalho tem módulo maior? Calcule esses trabalhos.
- Em qual dos “caminhos” a quantidade de calor trocada tem maior módulo? Calcule essas quantidades de calor.



P. 178 No gráfico, A e B são, respectivamente, os estados inicial e final de certa massa de gás perfeito. São representadas ainda as isotermas correspondentes às temperaturas T_A e T_B desses estados. Considere os seguintes processos entre os estados inicial e final:

- transformação isobárica seguida de isocórica;
- transformação isotérmica seguida de isocórica;
- transformação isocórica seguida de isotérmica.

- Qual das temperaturas é maior, T_A ou T_B ? Por quê?
- Sendo ΔU_1 , ΔU_2 e ΔU_3 as variações de energia interna nos três processos, coloque-as em ordem crescente. Justifique.
- Sendo τ_1 , τ_2 e τ_3 os trabalhos realizados pelo gás nos três processos, coloque-os em ordem crescente. Justifique.
- Sendo Q_1 , Q_2 e Q_3 as quantidades de calor recebidas pelo gás nos três processos, coloque-as em ordem crescente. Justifique.



P. 179 A temperatura de 2 mols de um gás perfeito aumenta de 300 K para 450 K, num processo adiabático. O calor molar sob pressão constante do gás vale 20,75 J/mol · K e a constante universal dos gases perfeitos é $R = 8,3$ J/mol · K. Determine a variação de energia interna sofrida pelo gás e o trabalho realizado no processo.



Transformação cíclica. Conversão de calor em trabalho e de trabalho em calor

Ciclo ou **transformação cíclica** de uma dada massa gasosa é um conjunto de transformações após as quais o gás volta à mesma pressão, ao mesmo volume e à mesma temperatura que apresentava inicialmente. Em um ciclo, o estado final é igual ao estado inicial.

Sejam A e C dois estados de uma massa gasosa (fig. 14). Imaginemos que o gás passa de A para C , realizando uma expansão isobárica AB seguida de uma diminuição isocórica de pressão BC . O trabalho realizado \mathcal{Z}_1 é dado pela área destacada no gráfico, sendo positivo ($\mathcal{Z}_1 > 0$).

Considere que, na volta de C para A (fig. 15), o gás realize uma compressão isobárica CD seguida de um aumento isocórico de pressão DA . O trabalho realizado \mathcal{Z}_2 é dado pela área destacada no gráfico, sendo negativo ($\mathcal{Z}_2 < 0$).

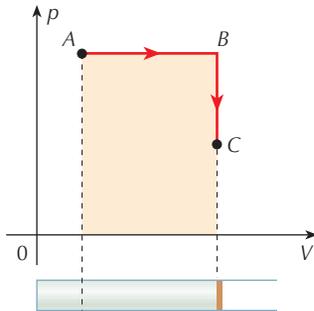


Figura 14. Expansão isobárica AB e transformação isocórica BC .

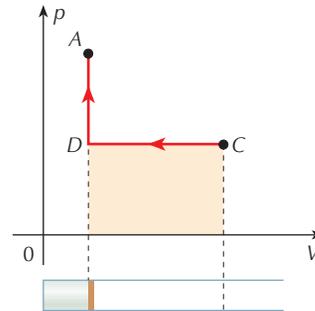


Figura 15. Compressão isobárica CD e transformação isocórica DA .

Considerando todo o ciclo $ABCD$, o trabalho total realizado é dado pela soma algébrica dos trabalhos nas diferentes etapas do ciclo:

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_1 + \mathcal{Z}_2$$

Esse trabalho é, no caso, positivo, pois $|\mathcal{Z}_1| > |\mathcal{Z}_2|$, sendo dado numericamente pela área destacada na figura 16.

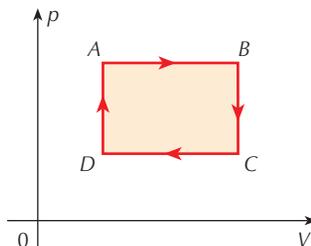


Figura 16. No ciclo $ABCD$, a área destacada equivale numericamente ao trabalho realizado.

O calor trocado em todo o ciclo é também dado pela soma algébrica dos calores trocados em cada uma das etapas do ciclo:

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

Como o estado inicial é igual ao estado final, é nula a variação de energia interna no ciclo:

$$U_{\text{final}} = U_{\text{inicial}} \Rightarrow \Delta U = 0$$

Aplicando a primeira lei da Termodinâmica, temos:

$$\Delta U = Q - \mathcal{Z} \Rightarrow 0 = Q - \mathcal{Z} \Rightarrow \mathcal{Z} = Q$$

No ciclo, há equivalência entre o calor total trocado Q e o trabalho total realizado \mathcal{Z} .

No exemplo apresentado, o gás forneceu energia para o exterior, pois o trabalho total realizado é positivo [área do ciclo]. No entanto, o gás recebeu calor do exterior em igual quantidade.

Perceba que houve a transformação de calor em trabalho pelo gás ao se completar o ciclo: ele recebeu calor e forneceu trabalho. Nas máquinas térmicas essa transformação é contínua, uma vez que os ciclos se repetem continuamente. No estudo da segunda lei da Termodinâmica, analisaremos o funcionamento de tais máquinas.

Se o ciclo fosse realizado em sentido contrário ao apresentado, isto é, *ADCBA*, ocorreria a conversão de trabalho em calor. Essa conversão ocorre nas máquinas frigoríficas.

De modo geral, se o ciclo for percorrido em sentido horário, há conversão de calor em trabalho (fig. 17). Se o ciclo for percorrido em sentido anti-horário, há conversão de trabalho em calor (fig. 18).

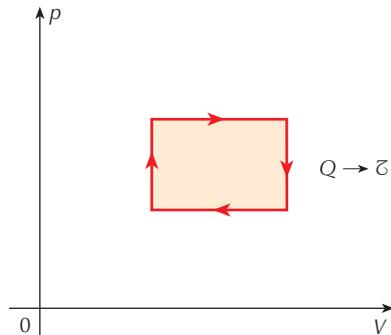


Figura 17. Ciclo em sentido horário: conversão de calor em trabalho.

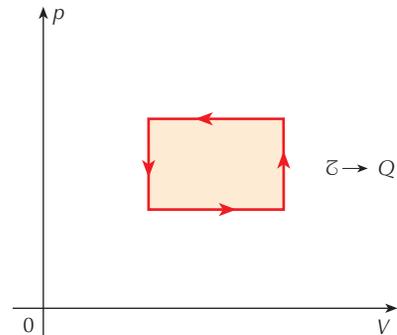


Figura 18. Ciclo em sentido anti-horário: conversão de trabalho em calor.

Ciclo em sentido horário: conversão de calor em trabalho [$Q \rightarrow \zeta$]

Ciclo em sentido anti-horário: conversão de trabalho em calor [$\zeta \rightarrow Q$]

EXERCÍCIO RESOLVIDO

R. 60 O gráfico representa a transformação cíclica sofrida por um gás perfeito no sentido ABCDA.

Pergunta-se:

- Há conversão de calor em trabalho ou de trabalho em calor? Por quê?
- Qual é a quantidade de calor trocada no ciclo em questão? E o trabalho realizado?

Solução:

- O trabalho na expansão AB tem módulo maior que o trabalho na compressão CD (o ciclo é percorrido em sentido horário). Logo, o trabalho realizado, dado pela área do ciclo, é positivo e representa energia perdida pelo gás para o exterior. O gás está recebendo uma quantidade de calor equivalente do meio exterior. Assim, a conversão é de calor em trabalho:

CALOR \rightarrow TRABALHO

- A área do trapézio destacado na figura corresponde numericamente ao trabalho realizado na transformação cíclica. Assim:

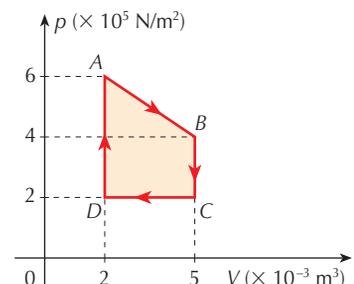
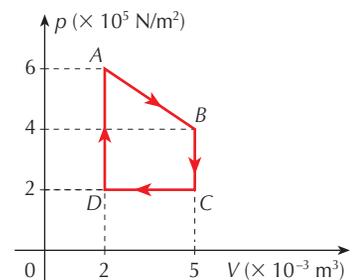
$$\zeta = \frac{4 \cdot 10^5 + 2 \cdot 10^5}{2} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \zeta = 9 \cdot 10^2 \text{ J}$$

No ciclo não há variação de energia interna:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta U = Q - \zeta \Rightarrow 0 = Q - \zeta \Rightarrow \zeta = Q$$

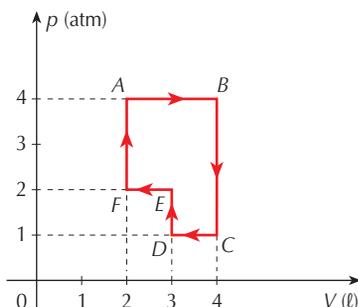
Portanto: $Q = 9 \cdot 10^2 \text{ J}$

Respostas: a) Conversão: $Q \rightarrow \zeta$; b) $9 \cdot 10^2 \text{ J}$ e $9 \cdot 10^2 \text{ J}$

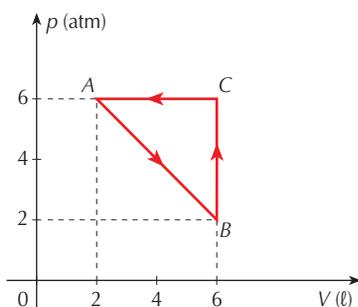


EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- P. 180** Um gás perfeito sofre uma série de transformações, passando pelos estados representados pelos pontos A, B, C, D, E e F, voltando ao estado A, como indica o diagrama. Sendo $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ N/m}^2$ e $1 \ell = 10^{-3} \text{ m}^3$, qual é o trabalho realizado, expresso em joules?

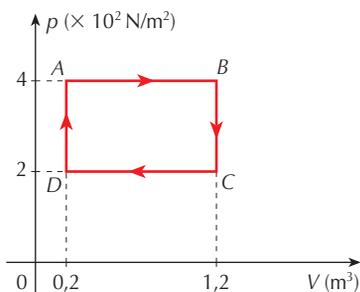


- P. 181** Um gás perfeito realiza o ciclo esquematizado no diagrama de trabalho no sentido ABCA. Determine o trabalho realizado e o calor trocado no processo, indicando se há conversão de calor em trabalho ou vice-versa. (dados: $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ N/m}^2$ e $1 \ell = 10^{-3} \text{ m}^3$)



- P. 182** Uma certa quantidade de gás ideal realiza o ciclo esquematizado no gráfico ao lado.

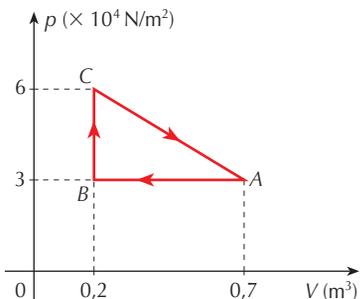
- Calcule o trabalho realizado em cada uma das fases do ciclo (AB, BC, CD e DA), indicando se foi realizado pelo gás ou sobre o gás.
- Em quais transformações há aumento da energia interna e em quais delas há diminuição? Justifique.
- Ao completar cada ciclo, há conversão de calor em trabalho ou de trabalho em calor? Por quê?
- Calcule a quantidade de calor e de trabalho que se interconvertem em cada ciclo.



- P. 183** Admita que o ciclo do exercício anterior seja utilizado em uma máquina, de modo que o gás realize quatro ciclos em cada segundo. Qual é a potência dessa máquina?

- P. 184** A figura ao lado representa o ciclo ABCA realizado por certa massa de gás ideal.

- Calcule o trabalho realizado nas etapas AB, BC e CA do ciclo.
- Qual conversão energética ocorre ao final de cada ciclo: de calor em trabalho ou de trabalho em calor? Por quê?
- Calcule a energia convertida.
- Se uma máquina que funciona com base nesse ciclo realiza 8 ciclos pelo gás em 5 s, qual é a potência da máquina?



Objetivos

- ▶ Conceituar transformações reversíveis e irreversíveis.
- ▶ Analisar a probabilidade de ocorrência de transformações recíprocas em fenômenos cotidianos.
- ▶ Enunciar a segunda lei da Termodinâmica.
 - ▶ Compreender as relações entre calor e trabalho nas máquinas térmicas.
 - ▶ Avaliar o rendimento de uma máquina térmica e a eficiência de uma máquina frigorífica.
 - ▶ Explicar o ciclo de Carnot.
 - ▶ Compreender a impossibilidade de atingir o zero absoluto.

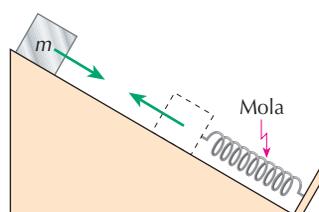
Termos e conceitos

- rendimento de uma máquina térmica
- eficiência de uma máquina frigorífica
- termômetro legal

1 Transformações reversíveis e transformações irreversíveis

Chamamos de **reversíveis** as transformações que podem se efetuar em ambos os sentidos, de modo que, na volta, o sistema retorna ao estado inicial, passando pelos mesmos estados intermediários, sem que ocorram variações definitivas nos corpos que o rodeiam.

Geralmente as transformações puramente mecânicas, que se realizam sem atritos e sem que se produzam choques inelásticos, são reversíveis, como no exemplo ilustrado na **figura 19**.



◀ **Figura 19.**
Descida reversível de um cubo num plano inclinado.

Considere um cubo de massa m no alto de um plano inclinado e, na base do plano, uma mola tida como ideal. Se deslizar sem nenhuma resistência plano abaixo, o cubo irá chocar-se elasticamente com a mola e voltará a subir pelo plano até alcançar novamente sua posição inicial. Perceba que a transformação ocorrida não produziu nenhuma modificação nos corpos circundantes. Logo, a descida é reversível.

No exemplo anterior, levando-se em conta as perdas de energia por atrito, para fazer o cubo retornar à posição primitiva, seria necessário um fornecimento exterior de energia. Nesse caso, a descida seria irreversível.

Uma transformação é dita **irreversível** quando sua inversa só puder se efetuar como parte de um processo mais complexo, envolvendo interações com outros corpos.

Durante uma transformação, um gás não está em equilíbrio, pois suas diferentes partes não apresentam a mesma temperatura e a mesma pressão. Em consequência, as relações que apresentamos, como as leis dos gases, não são aplicáveis. No entanto, se a transformação for realizada lentamente, há uniformização de pressão e temperatura no sistema e no meio exterior. Nesse caso, em todo instante são válidas as relações entre pressão, volume e temperatura. Tal transformação é dita **quase-estática** ou **reversível**, pois o processo poderá ser invertido e o gás poderá voltar ao estado inicial, passando pelos mesmos estados intermediários, sem que ocorram modificações no meio exterior.

2 Segunda lei da Termodinâmica

Em todas as transformações naturais, as conversões energéticas são tais que a energia total permanece constante, de acordo com o princípio da conservação da energia. A primeira lei da Termodinâmica é uma reafirmação desse princípio, mas não se refere à possibilidade de uma dada transformação se realizar efetivamente. Podemos imaginar muitos eventos que satisfazem a primeira lei da Termodinâmica e que são impossíveis na prática, ou melhor, a ocorrência de tais eventos é altamente improvável.

Um pêndulo oscilando, por exemplo, para ao fim de algum tempo, em virtude dos choques com as moléculas do ar e outros atritos. A energia “organizada” do pêndulo se converte em energia térmica. A primeira lei não invalida a transformação recíproca, em que as moléculas se organizam e empurram o pêndulo, fazendo-o recuperar a energia inicial. No entanto, a probabilidade da ocorrência de tal evento é ínfima.

Outro exemplo: o calor passa espontaneamente de um corpo de maior temperatura para outro de menor temperatura (**fig. 20A**). No entanto, a passagem contrária é altamente improvável, razão pela qual consideramos que não ocorre (**fig. 20B**).

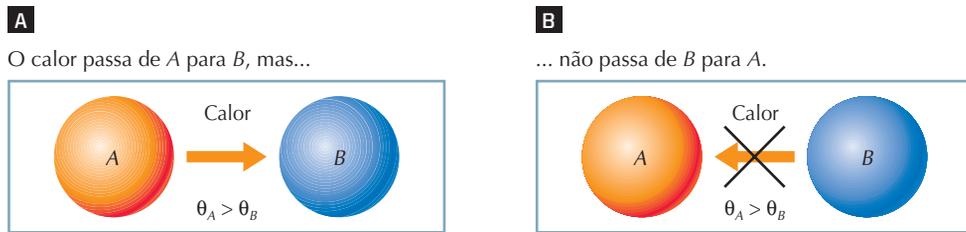
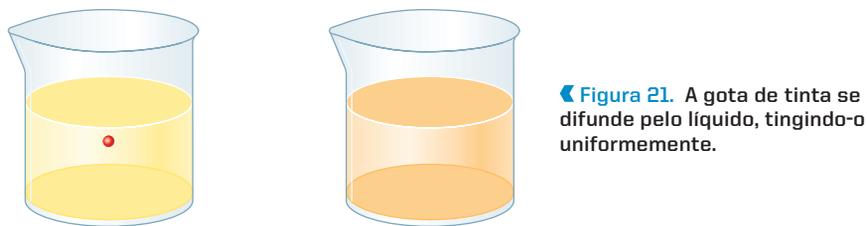


Figura 20. O calor passa espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio.

Ainda outro exemplo: uma gota de tinta colocada num líquido (**fig. 21**) se espalha uniformemente por ele, de maneira espontânea. Mas é quase impossível que as moléculas se reagrupem, restaurando a gota inicial.



Note, portanto, que o comportamento da Natureza é assimétrico. A lei que descreve tal comportamento é a segunda lei da Termodinâmica. De caráter estatístico, essa lei exprime o fato de que os sistemas evoluem espontaneamente, segundo um sentido preferencial, tendendo a um estado de equilíbrio.

De acordo com a segunda lei da Termodinâmica, a energia se “degrada” de uma forma organizada para uma forma desordenada chamada **energia térmica**, nas transformações naturais, como vimos no exemplo do pêndulo. Ainda conforme essa lei, a energia térmica passa de regiões mais quentes para regiões mais frias.

A transferência preferencial de calor do corpo mais quente para o corpo mais frio levou Clausius* a enunciar a segunda lei do seguinte modo:

O calor não passa espontaneamente de um corpo para outro de temperatura mais alta.

Lorde Kelvin (1824-1907) e Max Planck (1848-1947) enunciaram a segunda lei da Termodinâmica de outra maneira, considerando que a conversão integral de calor em trabalho, embora prevista pela primeira lei, nunca pode ocorrer:

É impossível construir uma máquina, operando em ciclos, cujo único efeito seja retirar calor de uma fonte e convertê-lo integralmente em trabalho.

* **CLAUSIUS**, Rudolf (1822-1888), físico alemão, notável por seus trabalhos sobre a teoria cinética dos gases e a Termodinâmica. Introduziu o conceito de entropia em Termodinâmica.

Conversão de calor em trabalho: máquina térmica

Vimos que, quando um sistema (por exemplo, um gás) realiza um ciclo em sentido horário no diagrama de trabalho, há transformação de calor em trabalho (página 194). Todavia, não é possível o sistema retirar calor de uma única fonte e convertê-lo completamente em trabalho, pois isso contraria a segunda lei.

As **máquinas térmicas**, como por exemplo a máquina a vapor, foram inventadas e funcionavam antes que seu princípio teórico fosse estabelecido.

Estudando essas máquinas, **Carnot*** evidenciou que uma diferença de temperatura era tão importante para uma máquina térmica quanto uma diferença de nível d'água para uma máquina hidráulica. Estabeleceu, então, que:

Para que uma máquina térmica converta calor em trabalho de modo contínuo, deve operar em ciclo entre duas fontes térmicas, uma quente e outra fria: a máquina retira calor da fonte quente (Q_1), converte-o parcialmente em trabalho (\mathcal{Z}) e rejeita o restante (Q_2) para a fonte fria.

Na **figura 22** representa-se esquematicamente uma máquina térmica, sendo: Q_1 o calor retirado da fonte quente (T_1), \mathcal{Z} o trabalho útil obtido e Q_2 o calor rejeitado à fonte fria (T_2).

O rendimento dessa máquina térmica pode ser expresso pela razão entre a energia útil (trabalho) e a energia total representada pelo calor retirado da fonte quente (Q_1):

$$\eta = \frac{\text{Energia útil}}{\text{Energia total}} \Rightarrow \eta = \frac{\mathcal{Z}}{Q_1}$$

Como $\mathcal{Z} = Q_1 - Q_2$, temos: $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

Nas fórmulas acima, as quantidades de calor foram consideradas em módulo.

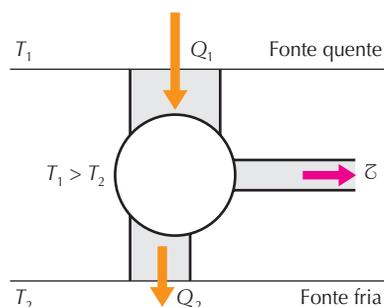


Figura 22. Esquema de uma máquina térmica.

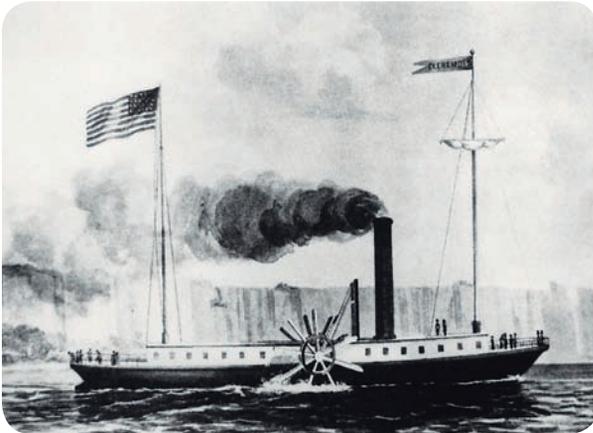
Uma máquina térmica bem conhecida é a locomotiva a vapor (maria-fumaça). Nessa máquina, a fonte quente é a caldeira (fornalha), e a fonte fria é o ar atmosférico. O calor retirado da caldeira é parcialmente transformado no trabalho motor que aciona a máquina, e a diferença é rejeitada para a atmosfera.

Entre na rede No endereço eletrônico http://www.sciencemuseum.org.uk/on-line/energyhall/theme_See%20the%20engines%20at%20work.asp (acesso em agosto/2009), clique no link “See the Boulton and Watt rotative steam engine at work”. Em seguida, clicando no botão “Next”, você poderá observar cada detalhe do funcionamento da máquina de Watt.

* **CARNOT**, Nicolas Leonard Sadi (1796-1832), pioneiro do estudo da Termodinâmica, era filho de Lazare Carnot, ministro de Napoleão. Sua principal obra (1824) só foi apresentada à Academia de Ciências após sua morte prematura (aos 36 anos).

Observe que, para que a máquina funcione, deve existir sempre um sistema (geralmente gasoso) realizando ciclos continuamente. Esse sistema constitui a substância “trabalhante” da máquina. No caso da locomotiva a vapor, a substância “trabalhante” é o vapor-d’água.

As máquinas térmicas (ou motores térmicos) costumam apresentar rendimentos baixos, inferiores a 30%.



Reprodução de uma ilustração de época (1807) mostrando o Clermont, o primeiro barco a vapor do mundo, construído por Robert Fulton, navegando no Rio Hudson, EUA. Note que a propulsão era dada pela roda de pás que vemos na lateral do barco, a qual era acionada por uma máquina a vapor muito semelhante à das marias-fumaça.



Hoje, os maiores navios do mundo, como os superpetroleiros, são movidos por modernas turbinas a vapor, as quais acionam as hélices de propulsão (que trabalham submersas). Do ponto de vista econômico, o uso de motores no lugar das turbinas a vapor só é vantajoso em navios de pequeno porte.

4

Conversão de trabalho em calor: máquina frigorífica

Máquinas frigoríficas são dispositivos que, durante seu funcionamento, efetuam a transformação de trabalho em calor.

Os refrigeradores são máquinas frigoríficas que transferem calor de um sistema em menor temperatura (congelador) para o meio exterior, que se encontra a uma temperatura mais alta (fig. 23). Ao contrário do que possa parecer, porém, eles não contrariam o enunciado de Clausius da segunda lei, uma vez que a referida passagem não é espontânea: ela ocorre à custa de um trabalho externo (nas geladeiras, esse trabalho é feito pelo compressor). Na figura, Q_2 é a quantidade de calor retirada da fonte fria (T_2), \mathcal{Z} é o trabalho externo, e Q_1 é a quantidade de calor total rejeitada para a fonte quente (T_1).

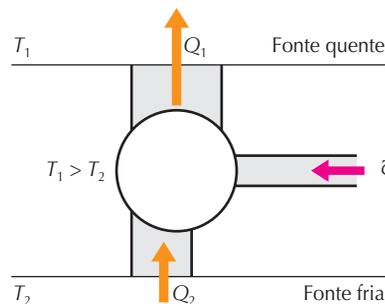


Figura 23. Máquina frigorífica.

A **eficiência** (e) de uma máquina frigorífica é expressa pela relação entre a quantidade de calor retirada da fonte fria (Q_2) e o trabalho externo envolvido nessa transferência (\mathcal{Z}):

$$e = \frac{Q_2}{\mathcal{Z}}$$

A eficiência é uma grandeza adimensional, isto é, não tem unidade.



EXERCÍCIOS RESOLVIDOS

- R. 61** Uma caldeira, à temperatura de 600 K (fonte quente), fornece vapor, correspondente a 1.000 kcal em cada segundo, a uma turbina. O vapor, depois de passar pela turbina, cede ao condensador (fonte fria) 800 kcal por segundo a uma temperatura de 293 K. Considerando 1 cal = 4 J, determine a potência produzida por essa máquina em kW e calcule seu rendimento.

Solução:

Em um segundo, a máquina retira 1.000 kcal da fonte quente (caldeira) e devolve 800 kcal à fonte fria (condensador).

Assim:

$$Q_1 = 1.000 \text{ kcal} = 1.000 \cdot 10^3 \cdot 4 \text{ J} = 4.000 \cdot 10^3 \text{ J} = 4.000 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = 800 \text{ kcal} = 800 \cdot 10^3 \cdot 4 \text{ J} = 3.200 \cdot 10^3 \text{ J} = 3.200 \text{ kJ}$$

A parcela que se transforma em trabalho útil é dada por:

$$\tau = Q_1 - Q_2 \Rightarrow \tau = 4.000 - 3.200 \Rightarrow \tau = 800 \text{ kJ}$$

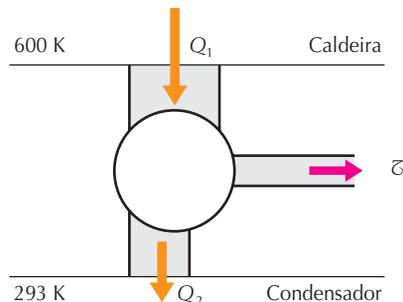
Como esse trabalho é produzido em um segundo, a potência Pot da máquina será:

$$Pot = \frac{\tau}{\text{tempo}} \Rightarrow Pot = \frac{800 \text{ kJ}}{1 \text{ s}} \Rightarrow \boxed{Pot = 800 \text{ kW}}$$

O rendimento é dado por:

$$\eta = \frac{\tau}{Q_1} \Rightarrow \eta = \frac{800}{4.000} \Rightarrow \boxed{\eta = 0,2 = 20\%}$$

Resposta: 800 kW; 0,2 ou 20%



- R. 62** Numa máquina frigorífica, em cada ciclo do gás utilizado, são retirados 120 J do congelador. No processo a atmosfera (fonte quente) recebe 150 J. Determine:

- o trabalho do compressor em cada ciclo;
- a eficiência dessa máquina térmica.

Solução:

- a) A atmosfera recebe $Q_1 = 150 \text{ J}$ por ciclo, enquanto do congelador é retirada a quantidade de calor $Q_2 = 120 \text{ J}$. Então, o trabalho externo do compressor é dado pela diferença:

$$\tau = Q_1 - Q_2 \Rightarrow \tau = 150 - 120 \Rightarrow \boxed{\tau = 30 \text{ J}}$$

- b) A eficiência da máquina frigorífica é dada por:

$$e = \frac{Q_2}{\tau} \Rightarrow e = \frac{120}{30} \Rightarrow \boxed{e = 4,0}$$

Respostas: a) 30 J; b) 4,0

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- P. 185** Em um segundo, o vapor fornece 1.600 kcal ao cilindro de uma máquina a vapor. Durante o mesmo tempo, são perdidas no escape 1.400 kcal. Calcule o rendimento térmico dessa máquina a vapor.

- P. 186** Uma máquina térmica transforma em energia útil $\frac{1}{4}$ do calor que ela retira da fonte quente da máquina.

Se a potência útil da máquina vale 800 kW, qual é, por segundo:

- a quantidade de calor retirada da fonte quente?
- a quantidade de calor rejeitada para a fonte fria?

- P. 187** Calcule o trabalho externo envolvido em cada ciclo e a eficiência de uma máquina frigorífica que retira 50 cal por ciclo do congelador, rejeitando para o ambiente 75 cal por ciclo (dado: 1 cal = 4,18 J).



5 Ciclo de Carnot

Em 1824, Carnot idealizou um ciclo que proporcionaria **rendimento máximo** a uma máquina térmica.

O ciclo de Carnot (fig. 24) consta de **duas transformações adiabáticas** alternadas com **duas transformações isotérmicas**, todas elas reversíveis, sendo o ciclo também reversível. Quando o ciclo é percorrido no sentido horário, o trabalho \mathcal{Z} realizado é positivo e medido numericamente pela área do ciclo.

Imagine uma máquina térmica, na qual o gás sofra expansões e compressões, realizando o ciclo de Carnot (fig. 25). Seja T_1 a temperatura da fonte quente e T_2 a temperatura da fonte fria.

Partindo do estado A , o gás realiza uma expansão isotérmica AB (fig. 25A), recebendo a quantidade de calor Q_1 da fonte quente. Em seguida ocorre a expansão adiabática BC (fig. 25B), durante a qual não há troca de calor. A compressão isotérmica CD (fig. 25C) se verifica à temperatura T_2 da fonte fria e, nessa etapa, o gás rejeita a quantidade de calor que não se converte em trabalho (Q_2). A compressão adiabática DA (fig. 25D), que completa o ciclo, se realiza sem troca de calor.

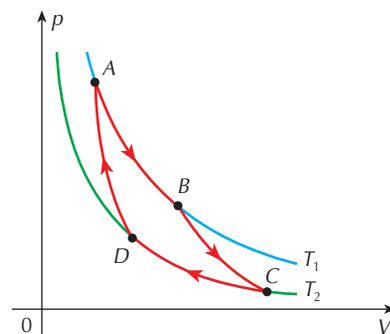
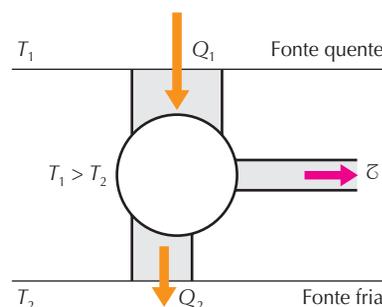
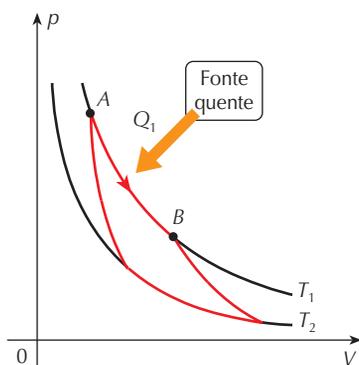


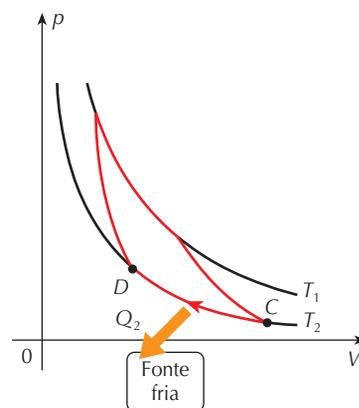
Figura 24. Ciclo de Carnot: AB e CD são isotérmicas; BC e DA são adiabáticas.



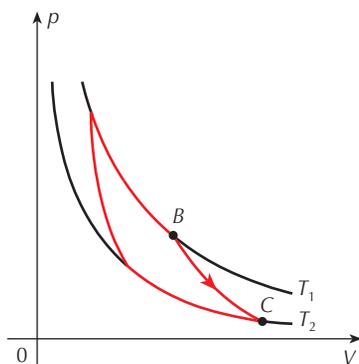
A



C



B



D

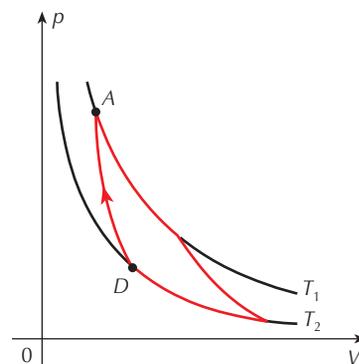


Figura 25. (A) Na expansão AB , o gás retira Q_1 da fonte quente; (B) na expansão BC , o gás não troca calor; (C) na compressão CD , o gás rejeita Q_2 para a fonte fria; (D) na compressão DA , o gás não troca calor.



Carnot demonstrou que, nesse ciclo, as quantidades de calor trocadas com as fontes quente e fria são proporcionais às respectivas temperaturas absolutas das fontes:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

O rendimento de uma máquina térmica que realiza o ciclo de Carnot (máquina de Carnot) pode então ser expresso por: $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

Como $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$, temos: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Essa fórmula expressa uma importante conclusão:

O rendimento no ciclo de Carnot é função exclusiva das temperaturas absolutas das fontes quente e fria, não dependendo, portanto, da substância “trabalhante” utilizada.

Por outro lado, Carnot provou que essa fórmula corresponde ao máximo rendimento que pode ser obtido por uma máquina térmica operando entre duas temperaturas T_1 (fonte quente) e T_2 (fonte fria).

Máximo rendimento de uma máquina térmica

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

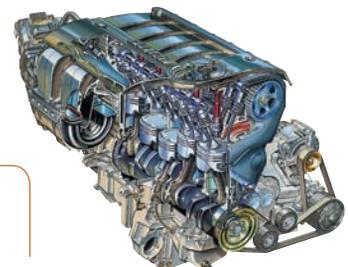
Há ciclos teóricos reversíveis que podem ter rendimento igual ao do ciclo de Carnot, mas nunca maior.

Observe que o rendimento do ciclo de Carnot é o máximo possível para uma máquina térmica. No entanto, esse rendimento nunca pode alcançar 100% ($\eta = 1$), pois, para que isso ocorresse, a máquina deveria operar entre uma fonte quente e uma fonte fria à temperatura do zero absoluto ($\eta = 1 \Rightarrow T_2 = 0 \text{ K}$), o que é irrealizável na prática. Tal máquina estaria contrariando a segunda lei da Termodinâmica, pois converteria integralmente calor em trabalho ($\eta = 1 \Rightarrow \mathcal{Z} = Q_1$).

Entre na rede

No endereços eletrônicos (acesso em agosto/2009) http://www.galileo.fr.it/marc/termologia_e_terminadimica/carnot/Carnot_Engine.htm (em italiano) e <http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/thermo/carnot.html> (em francês), você pode acompanhar as transformações sofridas por um gás em uma simulação do ciclo de Carnot.

O motor de um automóvel realiza trabalho quando lhe é fornecido calor. Esses motores dispõem usualmente de quatro, seis ou mais cilindros e são constantemente aperfeiçoados, visando aumentar seu rendimento. ➤



Conteúdo digital Moderna PLUS <http://www.modernaplus.com.br>

Animação: *Segunda lei da Termodinâmica*

A Física em nosso Mundo: *O motor à explosão do automóvel*

EXERCÍCIO RESOLVIDO

R. 63 Certa máquina térmica ideal funciona realizando o ciclo de Carnot. Em cada ciclo o trabalho útil fornecido pela máquina é de 1.000 J. Sendo as temperaturas das fontes térmicas 127 °C e 27 °C, respectivamente, determine:

- o rendimento da máquina referida;
- a quantidade de calor retirada da fonte quente;
- a quantidade de calor rejeitada para a fonte fria.

Solução:

a) O rendimento da máquina que realiza o ciclo de Carnot é dado por: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Sendo: $T_2 = 27 + 273 \Rightarrow T_2 = 300 \text{ K}$ (fonte fria) $T_1 = 127 + 273 \Rightarrow T_1 = 400 \text{ K}$ (fonte quente)

Logo, o rendimento vale:

$$\eta = 1 - \frac{300}{400} \Rightarrow \eta = 1 - 0,75 \Rightarrow \boxed{\eta = 0,25 = 25\%}$$

b) A outra fórmula do rendimento é:

$$\eta = \frac{\text{Energia útil}}{\text{Energia total}} = \frac{\mathcal{Z}}{Q_1}$$

Aplicando essa fórmula, obtemos:

$$Q_1 = \frac{\mathcal{Z}}{\eta} \Rightarrow Q_1 = \frac{1.000}{0,25} \Rightarrow \boxed{Q_1 = 4.000 \text{ J}}$$

c) A quantidade de calor rejeitada para a fonte fria será:

$$\mathcal{Z} = Q_1 - Q_2 \Rightarrow Q_2 = Q_1 - \mathcal{Z} \Rightarrow Q_2 = 4.000 - 1.000 \Rightarrow \boxed{Q_2 = 3.000 \text{ J}}$$

Respostas: a) 0,25 (ou 25%); b) 4.000 J; c) 3.000 J

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

P. 188 Calcule o rendimento de uma máquina de Carnot que trabalha entre as temperaturas de 27 °C e 327 °C.

P. 189 (PUC-RJ) Uma máquina de Carnot é operada entre duas fontes, cujas temperaturas são, respectivamente, 100 °C e 0 °C. Admitindo-se que a máquina recebe da fonte quente uma quantidade de calor igual a 1.000 cal por ciclo, pede-se:

- o rendimento térmico da máquina;
 - o trabalho realizado pela máquina em cada ciclo (expresso em joules);
 - a quantidade de calor rejeitada para a fonte fria.
- (Dado: 1 cal = 4,18 J)

P. 190 Uma máquina térmica trabalha entre as temperaturas de 127 °C e 327 °C. Em cada ciclo a substância “trabalhante” dessa máquina retira 200 J de calor da fonte quente e rejeita 160 J de calor para a fonte fria.

- Qual é a energia útil obtida nessa máquina por ciclo?
- Determine o rendimento dessa máquina.
- Qual seria o máximo rendimento dessa máquina com as temperaturas entre as quais opera?

P. 191 (Mackenzie-SP) Um motor térmico funciona segundo o ciclo de Carnot. A temperatura da fonte quente é 400 K e da fonte fria é 300 K. Em cada ciclo o motor recebe 600 cal da fonte quente. Determine:

- o rendimento desse motor;
- a quantidade de calor rejeitada para a fonte fria em cada ciclo.

P. 192 Um inventor informa ter construído uma máquina térmica que recebe, em certo tempo, 10^5 cal e fornece, ao mesmo tempo, $5 \cdot 10^4$ cal de trabalho útil. A máquina trabalha entre as temperaturas de 177 °C e 227 °C.

- Que rendimento tem a máquina que o inventor alega ter construído?
- Comente a possibilidade de essa máquina existir.



Ao definirmos as escalas termométricas (Capítulo 2 – Termometria), foi necessário efetuar uma escolha arbitrária e convencional de um corpo termométrico e de uma grandeza termométrica, estabelecendo uma função do 1º grau entre a temperatura e a grandeza termométrica. Entretanto, essa definição apresenta limitações e, muitas vezes, os resultados obtidos não correspondem aos valores reais.

Como o rendimento de uma máquina de Carnot não depende da natureza do agente térmico, podemos definir a escala absoluta de temperaturas de modo mais rigoroso, segundo proposta de Kelvin em 1848.

A máquina de Carnot pode ser considerada um verdadeiro **termômetro energético**, em que a *grandeza termométrica* é a quantidade de calor trocada com as fontes quente e fria (fig. 26).

No ciclo de Carnot, temos: $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$

A **escala Kelvin termodinâmica** é a escala obtida nesse termômetro teórico constituído por uma máquina de Carnot. Nessa escala, adota-se como temperatura de referência a do ponto triplo da água, estado térmico onde coexistem gelo, água líquida e vapor-d'água em equilíbrio (veja Capítulo 6, página 100). A esse estado térmico corresponde, para a temperatura, o valor 273,16 K.

Desse modo, seja $T_T = 273,16$ K a temperatura da fonte quente e T a temperatura da fonte fria, que corresponde à temperatura que se deseja determinar* (fig. 27). A função termométrica da escala Kelvin termodinâmica será:

$$\frac{Q_T}{T_T} = \frac{Q}{T}$$

Mas: $T_T = 273,16$ K; logo: $\frac{Q_T}{273,6} = \frac{Q}{T} \Rightarrow T = 273,16 \frac{Q}{Q_T}$

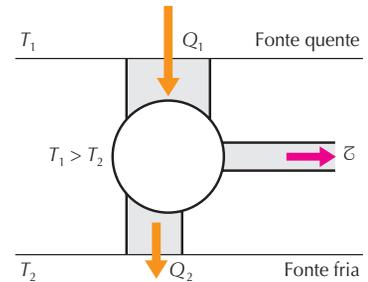


Figura 26.

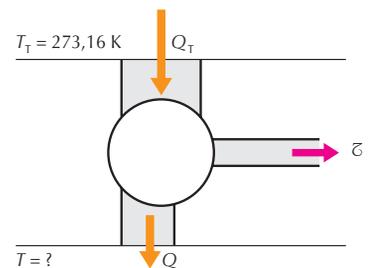


Figura 27. A escala absoluta termodinâmica é definida por meio de uma máquina de Carnot.

A escala Kelvin termodinâmica é de realização prática impossível, pois a máquina de Carnot é ideal. O termômetro cujas indicações mais se aproximam do termômetro energético descrito é o **termômetro de gás a volume constante**, denominado **termômetro legal**.

Observação

Adotando o zero absoluto (0 K) como a temperatura da fonte fria de uma máquina de Carnot, e sendo o rendimento dado por $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, teremos:

$$T_2 = 0 \text{ K} \Rightarrow \eta = 1 \text{ (isto é, 100\%)}$$

O zero absoluto ou zero kelvin (0 K) é a temperatura da fonte fria de uma máquina de Carnot que apresenta rendimento 100% (isto é, $\eta = 1$).

Como uma máquina térmica com 100% de rendimento converte integralmente calor em trabalho, contrariando a segunda lei da Termodinâmica, concluiu-se que o **zero absoluto é inatingível**.

Apesar de o zero absoluto (0 K) ser irrealizável, pesquisas recentes já tornaram possível atingir temperaturas incrivelmente baixas, como a obtida por uma equipe do MIT: $450 \cdot 10^{-12}$ K, isto é, 0,000000000450 K!

* Se a temperatura a ser determinada for maior que a temperatura do ponto triplo ($T > T_T$), T_T passa a ser a temperatura da fonte fria.

Objetivos

- ▶ Compreender que no universo há uma tendência natural para o estado de maior desordem.
- ▶ Conceituar entropia.
- ▶ Relacionar a variação da entropia com a quantidade de calor e a temperatura em um sistema.
- ▶ Conhecer a unidade de medida de entropia.

Termos e conceitos

- entropia
- função de estado

As transformações naturais ocorrem preferencialmente num sentido, caracterizando-se pela irreversibilidade. Embora ocorra sempre conservação da energia, **à medida que o Universo evolui, diminui a possibilidade de se conseguir energia útil ou trabalho de um sistema.**

Se tivermos dois corpos inicialmente a temperaturas diferentes, poderemos aproveitar essa diferença de temperatura por meio de uma máquina térmica e obter trabalho. No entanto, se os corpos forem colocados em contato térmico, o calor passa espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio, até o equilíbrio térmico. Com isso, deixa de haver diferença de temperatura entre os corpos e estes perdem a capacidade de produzir trabalho.

Todas as formas de energia (mecânica, elétrica, química, nuclear) tendem a se converter espontânea e integralmente em energia de agitação térmica – uma forma desordenada de energia. A transformação inversa, embora possível (máquinas térmicas), se dá com baixo rendimento.

Há ainda a tendência de se estabelecer o equilíbrio térmico, reduzindo a possibilidade de transformação da energia térmica em outras formas de energia. Por isso a energia térmica é denominada energia degradada, sendo possível considerar a **segunda lei da Termodinâmica** como o **princípio da degradação da energia.**

Desordem e entropia

Coloquemos, num recipiente, cem esferas vermelhas na parte de baixo e cem esferas azuis sobre elas. Fechando o recipiente e agitando-o, as esferas irão se misturar. Seria possível voltarmos à situação inicial, com todas as esferas vermelhas embaixo e todas as azuis em cima? Pela lei das probabilidades, não é impossível, mas é um evento de baixíssima probabilidade, isto é, altamente improvável. Talvez tivéssemos de agitar o recipiente durante milhões de anos sem conseguir o desejado.

Tomemos agora um baralho em que as cartas estejam ordenadas por naipes e por valores. Ao embaralharmos as cartas, elas irão se misturar e se distribuir ao acaso. Será possível que, após um grande número de embaralhamentos, as cartas voltem a se ordenar? Impossível não é, mas é altamente improvável.

Os fenômenos naturais são irreversíveis exatamente por se realizarem sempre no sentido dos estados mais prováveis. Por isso mesmo, nos processos naturais, há sempre a passagem espontânea de um estado ordenado para um estado desordenado.

Se ligarmos dois recipientes, um com nitrogênio e outro com hélio, os gases irão se misturar espontaneamente, ocorrendo uma distribuição mais ou menos uniforme dos dois gases nos recipientes. É altamente improvável, embora não impossível, que, sem a ação de nenhum agente externo, os gases se separem novamente, voltando à ordem inicial.

A degradação natural da energia também é uma evolução para a desordem. As energias ordenadas (mecânica, elétrica, química) tendem a se converter na energia desordenada de agitação térmica.

Sendo assim, podemos enunciar:

Em todos os fenômenos naturais, a tendência é a evolução para um estado de maior desordem.

Ao conceito estatístico de desordem Clausius associou o conceito matemático de **entropia**. Assim, a entropia é uma propriedade intrínseca dos sistemas, caracterizada pelo fato de seu valor aumentar quando aumenta a desordem nos processos naturais. Nessa perspectiva, podemos afirmar:

As transformações naturais sempre levam a um aumento na entropia do Universo.

A **variação de entropia** pode ser entendida como **a medida da indisponibilidade da energia do sistema** em sua evolução natural. De fato, o sistema evolui no sentido de diminuir a possibilidade de se conseguir energia útil ou trabalho dele.

Quando ocorre uma transformação natural, outras formas de energia se convertem em calor. Portanto, aumenta a indisponibilidade da energia total do sistema e aumenta sua entropia. Assim, podemos dizer que a quantidade de calor Q que se desenvolve no sistema é uma medida parcial de seu aumento de entropia.

Por outro lado, a possibilidade de se obter trabalho a partir de determinada quantidade de calor Q depende da temperatura T em que essa quantidade é trocada.

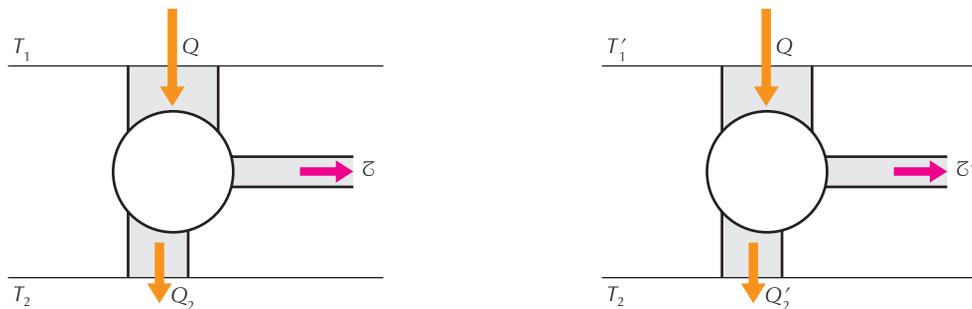
Imagine duas máquinas de Carnot que retirem da fonte quente a mesma quantidade de calor Q (fig. 28). Suponha que a fonte quente da primeira esteja a uma temperatura (T_1) maior que a da fonte quente da segunda (à temperatura T'_1). Seja T_2 a temperatura da fonte fria de ambas.

Os rendimentos são dados por: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ e $\eta' = 1 - \frac{T_2}{T'_1}$

Como $T_1 > T'_1$, temos: $\eta > \eta'$

Mas: $\eta = \frac{\mathcal{Z}}{Q}$ e $\eta' = \frac{\mathcal{Z}'}{Q}$

Portanto: $\mathcal{Z} > \mathcal{Z}'$



▲ **Figura 28.** Obtém-se mais trabalho ($\mathcal{Z} > \mathcal{Z}'$) da máquina em que a fonte quente está a uma maior temperatura.

Assim, da mesma quantidade de calor Q obtém-se mais trabalho quando a troca é realizada em temperatura mais alta. Então, a incapacidade de realizar trabalho é tanto maior quanto menor a temperatura do sistema.

Seja Q a quantidade de calor que o sistema troca e T a temperatura dele durante uma transformação isotérmica reversível. Define-se a variação de entropia ΔS do sistema, nesse processo, pela relação:

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

A unidade de variação de entropia no Sistema Internacional de Unidades é o **joule por kelvin** (símbolo: J/K).

A **variação de entropia** ΔS , do mesmo modo que a variação de energia interna ΔU , é uma **função de estado**, dependendo apenas dos estados inicial e final do sistema, e não das particulares transformações que levam o sistema de um estado ao outro.



Essa definição foi estabelecida para um processo reversível. Numa transformação natural irreversível, a medida da variação da entropia é feita de modo indireto, como mostramos a seguir, na expansão livre de um gás.



◀ **Figura 29.**
Na expansão livre de um gás perfeito, há aumento de entropia.

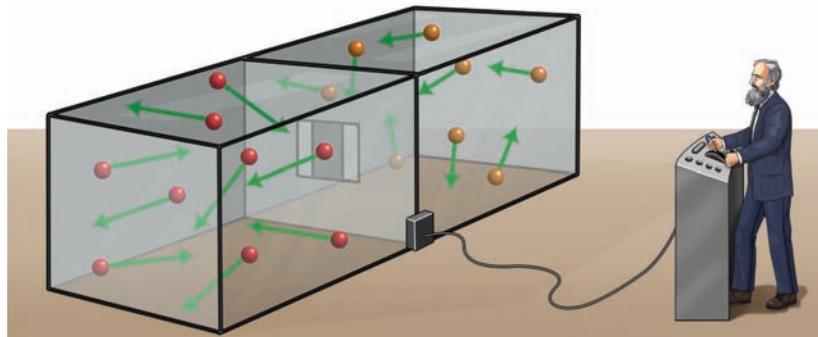
Imaginemos um sistema, termicamente isolado do meio exterior, constituído por dois recipientes, inicialmente separados, como mostra a **figura 29A**: em um deles, há um gás perfeito, e no outro, vácuo. Retirando-se a separação, o gás se expande, passando a ocupar também o segundo recipiente (**fig. 29B**). A transformação ocorrida é adiabática ($Q = 0$) e não há realização de trabalho ($Z = 0$), pois não houve resistências contra a expansão do gás. Pela primeira lei da Termodinâmica, a variação de energia interna também é nula ($\Delta U = Z - Q = 0$), não havendo, portanto, variação de temperatura (o processo é isotérmico). Note que o gás, ao se expandir, realiza uma transformação irreversível e, em consequência, diminui sua capacidade de realizar trabalho. A entropia do sistema aumenta.

Para medir esse aumento de entropia, imaginemos um processo reversível inverso, isto é, que leve o sistema do estado final de volta ao estado inicial. Para isso, deveria ser realizado um trabalho Z sobre o gás e, considerando o processo isotérmico, o gás deveria perder uma equivalente quantidade de calor Q . Como a temperatura T é constante, há nessa transformação uma diminuição de entropia ΔS dada por $\Delta S = \frac{Q}{T}$. Sendo a variação de entropia uma função de estado, só dependendo dos estados inicial e final, o módulo do ΔS calculado equivale ao aumento da entropia ocorrido na expansão.

» O demônio de Maxwell

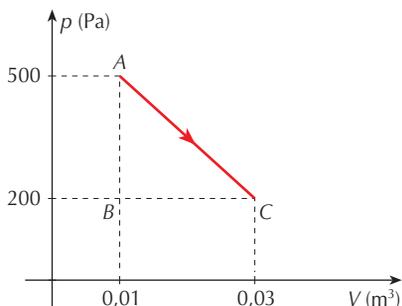
O célebre físico escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) formulou, em 1871, um experimento teórico que violaria a segunda lei da Termodinâmica, indicando o caráter estatístico do conceito de entropia proposto por Clausius em 1864. Ele imaginou um ser microscópico inteligente que teria a capacidade de, por meio de uma portinhola entre dois recipientes contendo gás, controlar a passagem das moléculas, só deixando passar as moléculas rápidas num sentido e só as moléculas lentas em

sentido contrário. Com isso, ele conseguiria, ao fim de certo tempo, ter, de um lado, apenas as moléculas rápidas (e portanto gás numa temperatura mais elevada) e, do outro, apenas as moléculas lentas (e portanto gás numa temperatura mais baixa). Esse ser hipotético, conhecido como *demônio de Maxwell*, estaria, sem dispêndio de energia, ordenando o sistema e, conseqüentemente, diminuindo sua entropia, contrariando a tendência natural para a desordem, isto é, para o aumento da entropia.

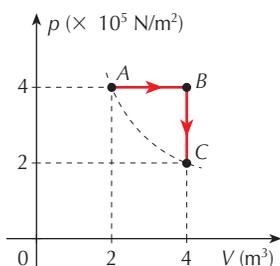


EXERCÍCIOS PROPOSTOS DE RECAPITULAÇÃO

- P. 193** (UnB-DF) No diagrama a seguir, a energia interna do sistema em joules é dada por $U = 10 + 2 pV$, em que p é a pressão, em Pa, e V , o volume, em m^3 . Calcule, em joules, a quantidade de calor envolvida no processo AC.



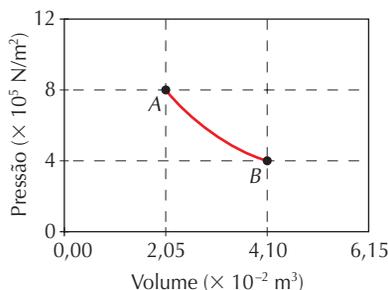
- P. 194** (UFRRJ) A figura representa o gráfico $p \times V$ de um gás, suposto ideal, que sofre primeiramente um processo isobárico, partindo do ponto A para o ponto B, e depois um processo isovolumétrico, atingindo o ponto C, que se situa sobre a mesma isoterma que A.



Calcule:

- o trabalho realizado pelo gás ao final do processo ABC;
- o calor recebido pelo gás ao final do processo ABC.

- P. 195** (UFJF-MG) Um recipiente de volume $0,0205 \text{ m}^3$ contém uma massa de $0,640 \text{ kg}$ de oxigênio sob pressão de $8,00 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. O volume do sistema é dobrado através de um processo termodinâmico isotérmico, como mostra o gráfico da figura.



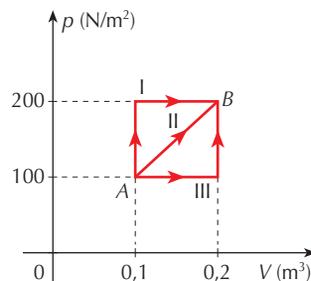
- Sabendo-se que o oxigênio se comporta como um gás ideal de massa molar $M = 32 \text{ g/mol}$, calcule a temperatura T do sistema (dado: $R = 8,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$).

- Calcule o valor aproximado do trabalho realizado pelo sistema entre os pontos A e B, supondo que a isoterma é uma linha reta nessa região.
- Indique o valor aproximado do calor ΔQ absorvido pelo sistema no processo de expansão isotérmica de A para B, justificando sua resposta.

- P. 196** (ITA-SP) Uma certa quantidade de gás expande-se adiabaticamente e quase estaticamente desde uma pressão inicial de $2,0 \text{ atm}$ e volume de $2,0 \text{ l}$ na temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ até atingir o dobro de seu volume.

Sabendo-se que para esse gás $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 2,0$, calcule a pressão final e a temperatura final expressa em graus Celsius.

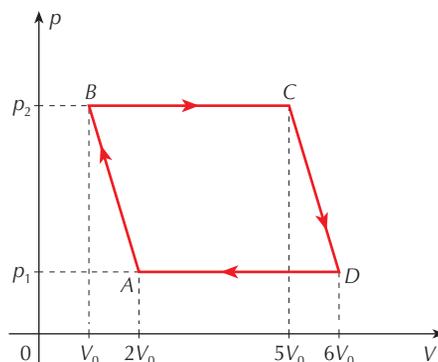
- P. 197** (Ufla-MG) Um gás sofre uma série de transformações com estado inicial A e estado final B, como mostra a figura. A energia interna do estado A é $U_A = 1.000 \text{ J}$ e a do estado B é $U_B = 2.000 \text{ J}$.



Calcule para cada uma das transformações indicadas:

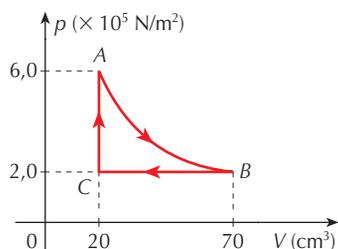
- a variação da energia interna;
- o trabalho realizado (diga também se foi feito pelo gás ou sobre o gás);
- a quantidade de calor trocado.

- P. 198** (UFC-CE) Um gás ideal sofre as transformações mostradas no diagrama.



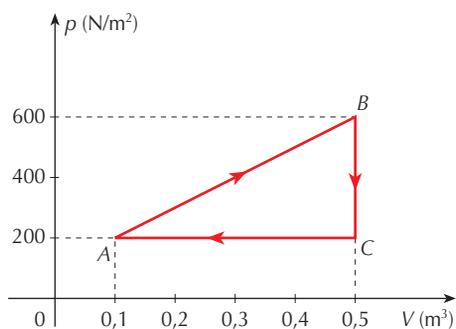
Determine o trabalho total realizado durante os quatro processos termodinâmicos AB, BC, CD e DA.

- P. 199** (UFPE) Um gás ideal absorve 64 J de calor ao se expandir isotermicamente, de um volume inicial de 20 cm^3 , a $6,0 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ até um volume final de 70 cm^3 , a $2,0 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (trecho AB do diagrama).



Qual é o trabalho total, em joules, produzido pelo gás durante o ciclo ABCA?

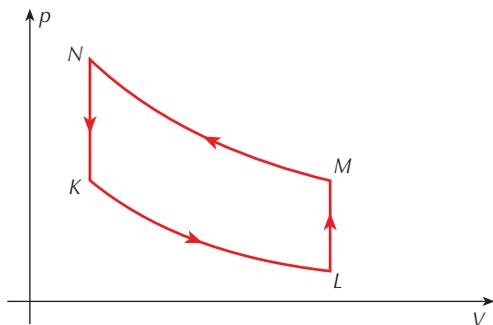
- P. 200** (UFG-GO) Um gás sofre a transformação cíclica ABCA indicada no gráfico.



Determine:

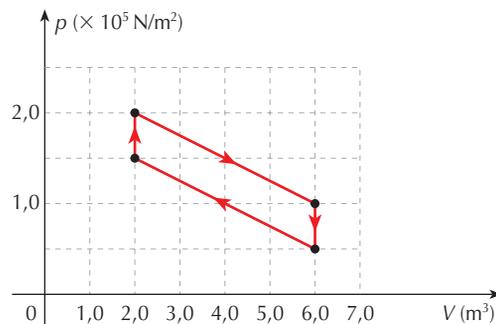
- a variação de energia interna;
- o trabalho realizado pelo gás;
- a quantidade de calor trocada em cada ciclo.

- P. 201** (UFMG) A figura mostra o diagrama pressão p versus volume V , que representa as transformações sofridas por um gás ideal dentro de uma câmara. A sequência de transformações sofridas é KLMN e está indicada pelas setas. As transformações de K para L e de M para N se realizam sem variação da temperatura.



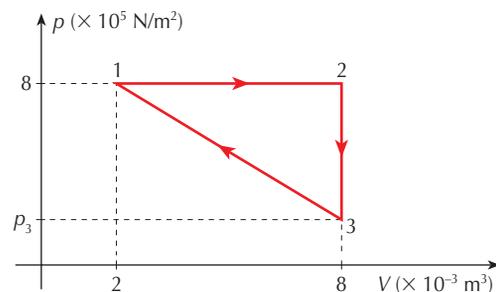
- Indique, explicando seu raciocínio, o(s) trecho(s) em que:
 - o gás realiza trabalho positivo;
 - o gás absorve calor.
- Responda e justifique sua resposta:
 - A temperatura no ponto N é maior, menor ou igual à temperatura no ponto L?
 - A sequência de transformações KLMNK corresponde ao ciclo de funcionamento de um motor ou de um refrigerador?

- P. 202** (UFPE) A variação da pressão e do volume de vapor-d'água a cada ciclo de operação de uma máquina a vapor pode ser aproximada pelo gráfico abaixo.



Calcule o trabalho total em unidades 10^6 joules efetuado por essa máquina ao longo de 50 ciclos de operação.

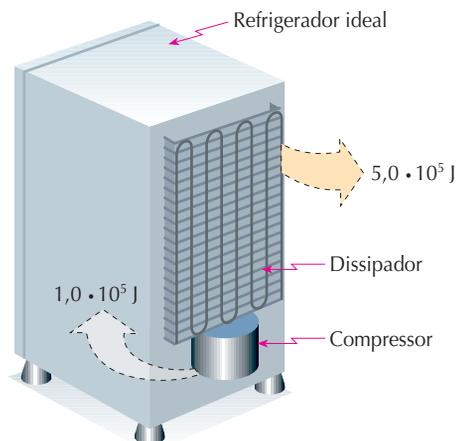
- P. 203** (Esal-MG) 0,32 mol de um gás diatômico ideal é submetido ao ciclo termodinâmico mostrado no gráfico, sendo $T_3 = 300,84 \text{ K}$.



(Dados: $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; $C_v = 20,775 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

- Calcular T_1 , T_2 e p_3 .
- Calcular o trabalho líquido envolvido no ciclo.
- Calcular a quantidade de calor envolvida no processo $3 \rightarrow 1$.

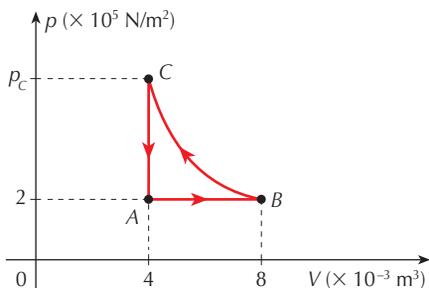
- P. 204** Em um refrigerador ideal, o dissipador de calor (serpentina traseira) transferiu $5,0 \cdot 10^5 \text{ J}$ de energia térmica para o meio ambiente, enquanto o compressor produziu $1,0 \cdot 10^5 \text{ J}$ de trabalho sobre o fluido refrigerante.



Calcule:

- a quantidade de calor retirada da câmara interna;
- a temperatura da câmara interna, supondo que a temperatura ambiente fosse $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

- P. 205** (Ufla-MG) O diagrama $p \times V$ abaixo mostra o ciclo de refrigeração percorrido por certa quantidade de um gás diatômico ideal. A transformação BC é isotérmica, na qual o trabalho envolvido, em módulo, é $Z_{BC} = 1.100 \text{ J}$. O calor, em módulo, envolvido na transformação AB é $Q_{AB} = 2.800 \text{ J}$ e a temperatura no ponto A é $T_A = 300 \text{ K}$.



Calcule os itens a seguir.

- Temperatura T_B e pressão p_C .
- Trabalho líquido envolvido no ciclo ABC.
- Varição de energia interna na transformação AB.

- P. 206** (Ufla-MG) Uma empresa propõe construir um motor térmico projetado para operar entre dois reservatórios de calor, sendo o quente a temperatura $T_1 = 1.600 \text{ K}$ e o frio a $T_2 = 400 \text{ K}$. O projeto prevê para o motor uma potência de 4 cv com absorção de 1.480 cal/s do reservatório quente

(dados: 1 cv = 740 W; 1 cal = 4 J).

- Calcule o rendimento do referido motor.
- Calcule o rendimento de um motor de Carnot operando entre os mesmos reservatórios de calor.
- O motor proposto é viável teoricamente? Justifique sua resposta.

- P. 207** (Unicamp-SP) Com a instalação do gasoduto Brasil-Bolívia, a quota de participação do gás natural na geração de energia elétrica no Brasil foi significativamente ampliada. Ao se queimar 1,0 kg de gás natural obtêm-se $5,0 \times 10^7 \text{ J}$ de calor, parte do qual pode ser convertido em trabalho em uma usina termelétrica. Considere uma usina queimando 7.200 quilogramas de gás natural por hora, a uma temperatura de $1.227 \text{ }^\circ\text{C}$. O calor não aproveitado na produção de trabalho é cedido para um rio de vazão 5.000 ℓ/s , cujas águas estão inicialmente a $27 \text{ }^\circ\text{C}$. A maior eficiência teórica da conversão de calor em trabalho é dada por $\eta = 1 - \frac{T_{\text{mín.}}}{T_{\text{máx.}}}$ sendo $T_{\text{mín.}}$ e $T_{\text{máx.}}$ as temperaturas

absolutas das fontes quente e fria, respectivamente, ambas expressas em kelvin. Considere o calor específico da água $c = 4.000 \text{ J/kg} \cdot \text{ }^\circ\text{C}$ e a densidade $d = 1,0 \text{ kg}/\ell$.

- Determine a potência gerada por uma usina cuja eficiência é metade da máxima teórica.
- Determine o aumento de temperatura da água do rio ao passar pela usina.

Atividade experimental

Realize a experiência com supervisão do seu professor

Realizando uma transformação gasosa

Consiga uma garrafa PET de 500 ml vazia.
Com cuidado, encha a garrafa com água bem quente (próximo da fervura) e a mantenha assim por cerca de 20 segundos. Depois, esvazie a garrafa e feche-a rapidamente, rosqueando a tampa com firmeza.
Em seguida, derrame sobre a garrafa água fria (de torneira).

ATENÇÃO

Esta atividade requer cuidados especiais para evitar queimaduras!



- É correto dizer que a garrafa estava vazia, depois que a água quente foi retirada? Por quê?
- O que você observa depois de derramar água fria sobre a garrafa? Por que isso aconteceu?
- Que tipo de transformação ocorreu dentro da garrafa?

A FÍSICA EM NOSSO MUNDO

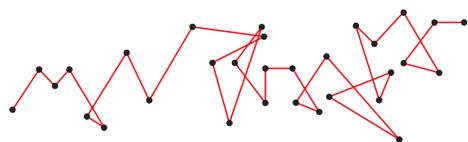


Figura a. Movimento browniano. Num microscópio podem ser observados movimentos de partículas sólidas em suspensão semelhantes aos movimentos das moléculas do fluido.



Figura b. Na dissipação da fumaça no ar, o movimento browniano também está presente.

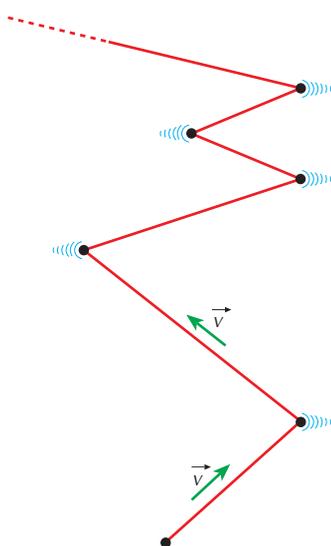


Figura c. Entre dois choques, o movimento molecular é retilíneo e uniforme. Todavia, entre dois pontos, a molécula percorre longas distâncias em zigue-zague.

A agitação térmica molecular

Nossas informações sobre o movimento das moléculas são obtidas indiretamente. Existem partículas que, embora muito pequenas, são visíveis em microscópios poderosos. Elas estão em movimento desordenado, em zigue-zague, continuamente bombardeadas por outras partículas, em todas as direções.

Observações desse movimento foram feitas pela primeira vez em 1827, pelo botânico inglês Robert Brown (1773-1858). Ele notou que o pólen em suspensão na água apresentava um movimento contínuo e desordenado (figura a). Em homenagem a esse cientista, o movimento foi denominado **movimento browniano**. Mais tarde, o movimento browniano foi observado em outras situações, como ocorre na dissipação de partículas de fumaça no ar (figura b).

Em 1905, Albert Einstein* estudou o movimento browniano e relacionou-o com a teoria atômico-molecular. Segundo Einstein, a agitação molecular segue as mesmas leis gerais que o movimento browniano. Partículas sólidas imersas movimentam-se por serem bombardeadas pelas moléculas do fluido (líquido ou gás), as quais também têm movimento desordenado. Logo, tais partículas comportam-se como moléculas muito grandes, e seus movimentos são análogos aos das moléculas do fluido. Assim, o movimento dos grãos de pólen imersos representa um modelo observável do movimento molecular.

A partir dessa ideia intuída por Einstein, foi possível obter muitas informações sobre as moléculas — seu tamanho real, sua velocidade, disposição nos vários estados da matéria etc. Por exemplo, a molécula do nitrogênio, constituinte básico do ar, tem diâmetro aproximado de 0,18 bilionésimos de um metro ($1,8 \cdot 10^{-10}$ m), massa de $4,7 \cdot 10^{-26}$ kg, velocidade média de 500 m/s (1.800 km/h) e, em cada segundo, colide com mais de 1 bilhão de outras moléculas.

Entre dois choques sucessivos, o movimento de uma molécula é sensivelmente retilíneo e uniforme (figura c) e cada choque muda a direção e o módulo da velocidade. Ainda que a velocidade média da molécula seja elevada, também é elevado o número de colisões por segundo, de modo que ela percorre grandes distâncias para ir de um ponto a outro. É por isso que, numa sala fechada, decorre certo tempo para sentirmos o odor emitido por uma substância a certa distância.

A trajetória descrita pela molécula gasosa é uma linha quebrada, constituída de segmentos com as mais variadas extensões e em todas as direções do espaço. No entanto é possível estabelecer um caminho livre médio percorrido entre dois choques consecutivos. Para o oxigênio, em TPN, esse caminho livre médio é de 625 angströms** (menos que um decimilésimo do milímetro).

* EINSTEIN, Albert (1879-1955), físico alemão, naturalizado norte-americano. De simples funcionário de um escritório de patentes em Berna, Suíça, transformou-se num dos físicos mais renomados do século XX, ao publicar, em 1905, vários trabalhos que viriam a revolucionar a Física. Num deles, Einstein apresentou uma análise matemática para o movimento browniano.
** Um angström (Å) corresponde a um decibilionésimo do metro, isto é, $1 \text{ Å} = 0,000000001 \text{ m} = 10^{-10} \text{ m}$.

Teste sua leitura

- I.23** (UEM-PR) Nossas informações sobre o movimento das moléculas são obtidas de forma indireta. Existem partículas que, embora muito pequenas, como os polens, são visíveis em microscópios ópticos poderosos executando movimentos desordenados em zigue-zague, o que leva a inferir que essas partículas estão sendo continuamente bombardeadas por outras partículas. Em 1905, Einstein estudou esse movimento e relacionou-o com a teoria atômico-molecular. Esse movimento denomina-se:
- a) einsteiniano.
 - b) kepleriano.
 - c) browniano.
 - d) galileano.
 - e) tychoniano.

- I.24** (UEL-PR) Denominamos efeito browniano o fenômeno observado experimentalmente, no qual minúsculas partículas em suspensão em fluidos estão em incessante movimento devido ao movimento aleatório e contínuo das partículas, átomos ou moléculas do fluido. Assinale, dentre as alternativas a seguir, aquela que tem origem na mesma causa que fundamenta o movimento browniano.
- a) O azul do mar.
 - b) A transparência da água pura.
 - c) A agitação térmica.
 - d) O escuro da noite.
 - e) A cor verde que domina a vegetação.

- I.25** (UEA-AM) Abre-se um vidro de perfume dentro de um quarto fechado. Após **alguns segundos**, pode-se perceber o aroma dentro do quarto a 1 m de distância do local onde se abriu o vidro. Sabe-se que, à temperatura ambiente, moléculas vaporizadas do perfume possuem velocidade média da ordem de 10^3 m/s, correspondendo a um tempo da ordem de 10^{-3} s para percorrer 1 m. Considerando o vapor do perfume e o ar como gases ideais, uma explicação correta para o tempo real ser muito maior do que o previsto acima é:
- a) as moléculas não viajam em linha reta, do vidro ao observador, mas em segmentos de reta entre duas colisões sucessivas.
 - b) a distância entre duas colisões sucessivas dessas moléculas com as moléculas do ar é da ordem de 10^3 m.
 - c) ao saírem do vidro, as moléculas adquirem movimento em espiral de raio crescente e comprimento da ordem de 10^3 m.
 - d) a velocidade da molécula diminui à medida que ela se afasta do vidro.
 - e) as moléculas do perfume que saem do vidro sofrem colisões apenas com as paredes do quarto e só após um grande número de colisões alcançam o observador.

A FÍSICA EM NOSSO MUNDO

O motor a explosão do automóvel

O calor pode se transformar em trabalho. Desse modo, o motor de uma locomotiva (seja a vapor, seja de combustão interna), um motor de automóvel, uma turbina a vapor ou a gás, um reator de avião são chamados **motores térmicos**, porque produzem trabalho quando é fornecido calor.

No motor de um automóvel, o sistema de injeção eletrônica (ou o carburador, nos modelos mais antigos) dosa convenientemente uma mistura de ar e vapor de combustível, que penetra num pequeno cilindro, onde é comprimida e inflamada. O calor produzido pela combustão explosiva da mistura ar-combustível comprimida libera grande quantidade de calor (daí o nome **motor a explosão** ou **motor de combustão interna**). Essa “explosão” leva a pressão a um valor muito elevado. Com isso, a massa gasosa resultante exerce sobre o pistão uma força de grande intensidade e assim o empurra, provocando a rotação do eixo motor. A **figura a** mostra, esquematicamente, a maneira pela qual o movimento de vaivém do pistão é transformado no movimento circular do eixo motor.

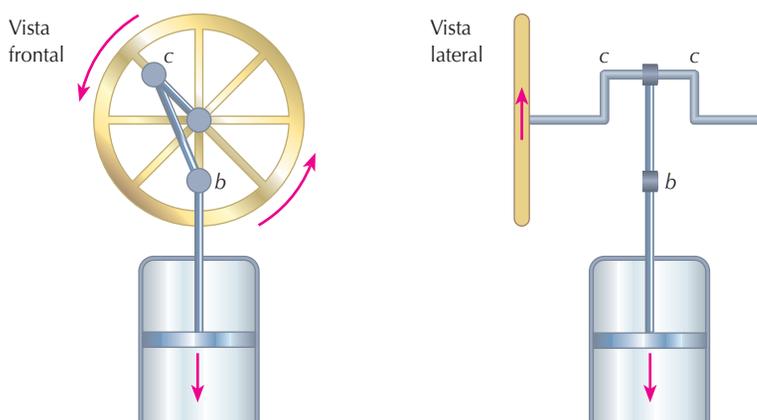


Figura a

O motor do automóvel é um motor a explosão de quatro tempos como mostrado na **figura b**.

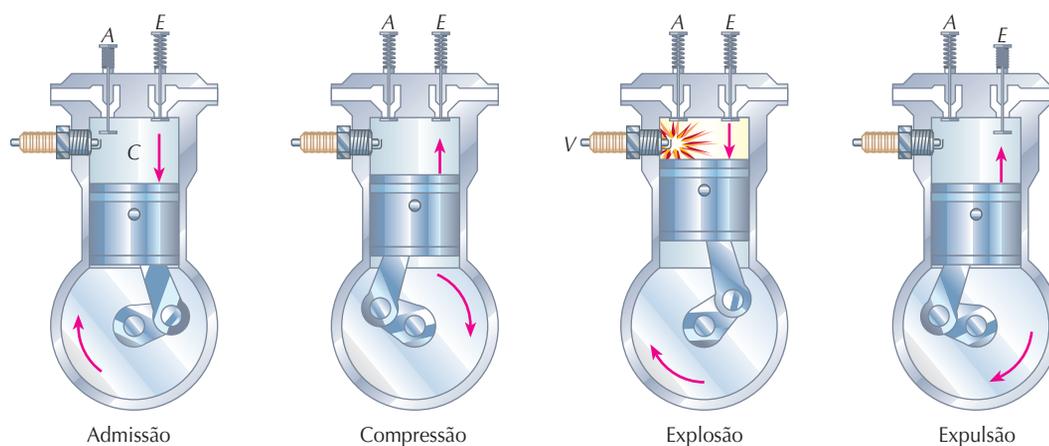


Figura b

1º TEMPO: ADMISSÃO

O pistão, que se encontrava no ponto superior, desce pelo movimento do eixo e a mistura de ar e vapor de combustível penetra na câmara de combustão (C) através da válvula de admissão (A), que se encontra aberta. Nesse tempo, a válvula de escape (E) se mantém fechada.

2º TEMPO: COMPRESSÃO

As válvulas de admissão (A) e de escape (E) estão fechadas. O pistão sobe e, à medida que diminui o volume ocupado pela mistura, a pressão aumenta. Como consequência, ocorre aumento da temperatura.

3º TEMPO: EXPLOSÃO

Nesse tempo, o dispositivo denominado vela (V) emite uma faísca que inflama os gases comprimidos. Essa inflamação é extremamente rápida e a mistura se queima totalmente, antes que o pistão tenha tempo de começar a descer. O calor desenvolvido aumenta consideravelmente a pressão e a temperatura, causando a expansão dos gases resultantes, que empurram fortemente o pistão para baixo. Este é o único tempo *motor* do ciclo, ou seja, o único tempo em que há realização de trabalho.

4º TEMPO: EXPULSÃO

A válvula de admissão (A) está fechada e a válvula de escape (E), aberta. Os gases são expulsos para a atmosfera pela válvula aberta, por meio do movimento ascendente do pistão, determinado pelo eixo motor em movimento. Ao final dessa subida do pistão, a válvula de escape se fecha e, quando o pistão começa a descer, a válvula de admissão se abre, recomeçando o ciclo.

Perceba, por essa descrição, que só há um tempo motor (o da expansão, terceiro tempo do ciclo) e que, para obtê-lo, o motor tem de realizar dois giros (ou quatro tempos do pistão).

O trabalho obtido nesse único tempo motor deve ser maior que o gasto nos outros. A energia necessária para produzir o início do movimento do pistão deve ser fornecida pelo *motor de arranque*.

Para melhorar o rendimento dos motores, estes funcionam, comumente, com quatro, seis ou mais cilindros defasados, de modo que haja sempre um cilindro no tempo motor. Na **figura c**, está representado o eixo de um motor de explosão com quatro cilindros em linha.

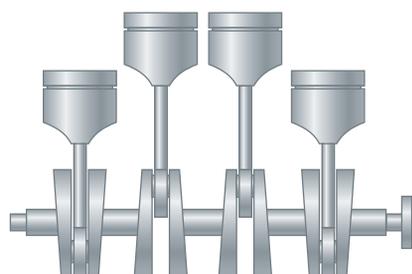
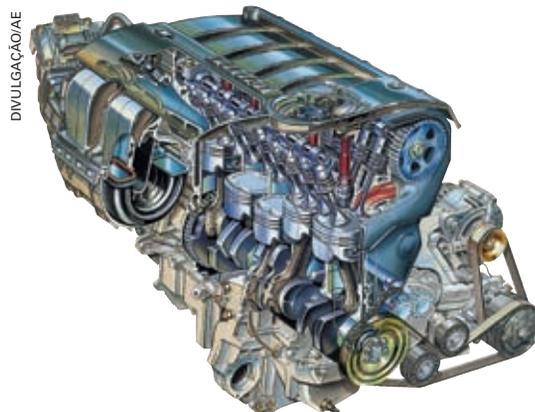


Figura c. Quatro cilindros em linha num motor a explosão.



Nos automóveis, os motores dispõem usualmente de quatro, seis ou mais cilindros e são constantemente aperfeiçoados, visando aumentar seu rendimento.

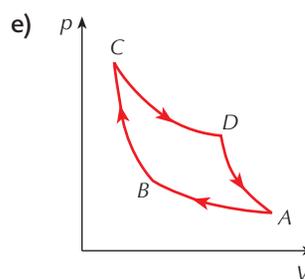
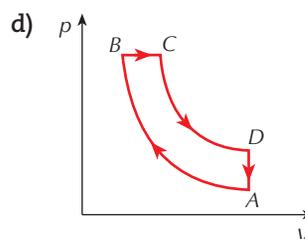
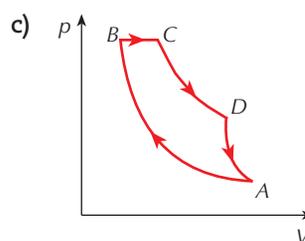
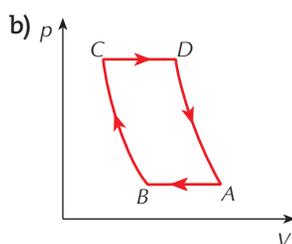
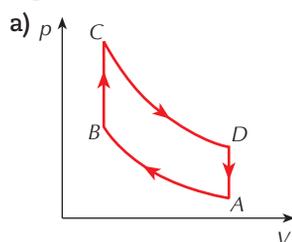
Teste sua leitura

I.26 (UnB-DF) No final do século XIX, a invenção do motor de combustão interna — máquina térmica que emprega a energia liberada por combustíveis que explodem dentro de cilindros do motor — permitiu o desenvolvimento dos veículos motorizados. Hoje a maioria dos veículos é impulsionada por motor de combustão interna a gasolina, a álcool ou a diesel. Acerca desse tema, responda às seguintes perguntas, justificando suas respostas.

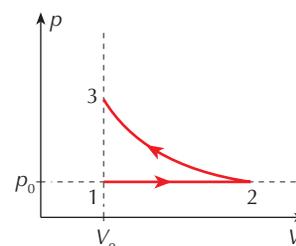
- O motor mencionado é capaz de transformar toda a energia térmica produzida na combustão em trabalho útil?
- O rendimento de uma máquina ideal de Carnot depende das temperaturas das fontes quente e fria e do tipo de substância (vapor ou outro fluido qualquer) utilizada no processo?

I.27 (UEL-PR) Um motor Diesel opera da seguinte forma: o ar é introduzido no cilindro e comprimido adiabaticamente (sem trocas de calor) até atingir uma temperatura em que uma mistura do óleo diesel, injetado no final desse período, e o ar possam queimar sem necessitar de ignição. Essa combustão provoca uma lenta expansão a pressão constante, que é seguida de outra expansão adiabática, ao fim da qual realiza-se a descarga dos gases resultantes da combustão, completando o ciclo. O ciclo idealizado ar-Diesel é o seguinte: partindo do ponto A, o ar é comprimido adiabaticamente até atingir B, aquecido a pressão constante até C, expandido adiabaticamente até D e resfriado a volume constante até A.

Qual dos diagramas $p \times V$ (pressão \times volume) representa o ciclo do motor Diesel?



I.28 (Vunesp) Um motor a gasolina ou a álcool pode ser representado por uma máquina térmica que segue o ciclo cujo início está representado na figura.



- $1 \rightarrow 2$: expansão isobárica (admissão do combustível no cilindro à pressão atmosférica), representada no diagrama $p \times V$;
- $2 \rightarrow 3$: compressão adiabática (fechamento da válvula de admissão e compressão do combustível), representada no diagrama $p \times V$;
- $3 \rightarrow 4$: transformação isométrica (explosão, absorção de calor);
- $4 \rightarrow 5$: expansão adiabática (realização de trabalho pelo motor, giro do virabrequim);
- $5 \rightarrow 2$: transformação isométrica (exaustão, fornecimento de calor ao ambiente); e
- $2 \rightarrow 1$: compressão isobárica (expulsão de gases residuais, com válvula de exaustão aberta, à pressão atmosférica).

Pede-se:

- represente o ciclo completo deste motor em um diagrama $p \times V$.
- complete a tabela seguinte, atribuindo para cada um dos quatro processos o valor zero ou os sinais positivo (+) ou negativo (-) às grandezas ζ , Q e ΔU , que são, respectivamente, o trabalho realizado pelo ou sobre o motor, a quantidade de calor recebida ou fornecida pelo motor e a variação de energia interna do motor.

Processo	ζ	Q	ΔU
2 → 3			+
3 → 4		+	
4 → 5			-
5 → 2	0		

I.29 (UEPB) Entre as máquinas térmicas aperfeiçoadas no decorrer do século XX, aquela com a qual temos maior contato é o motor a explosão (ou de combustão interna), a álcool ou a gasolina. Considere o princípio de funcionamento do motor a explosão de um automóvel de “quatro tempos” ou quatro etapas e o diagrama da pressão pelo volume num ciclo completo desenvolvido por esse motor, conforme as figuras seguintes.

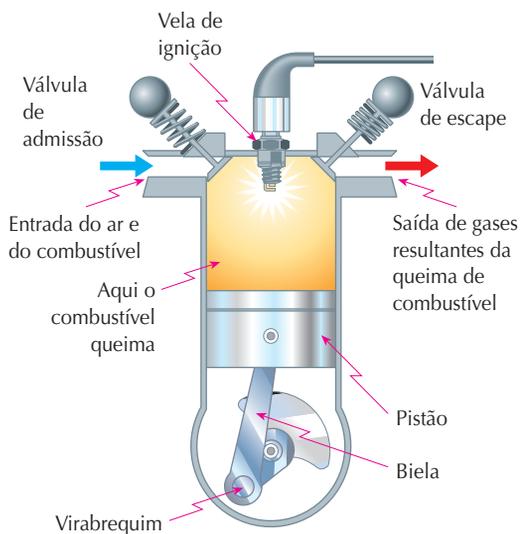


Diagrama do cilindro do motor de um automóvel.

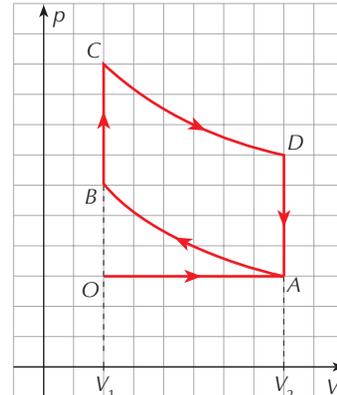


Diagrama da pressão pelo volume do motor de um automóvel.

Tendo como base as informações dessas figuras, analise, nas proposições a seguir, o processo de funcionamento do motor citado, em um ciclo completo, com as suas respectivas transformações gasosas (mistura de ar e combustível) em cada uma das etapas desse ciclo. Assinale a alternativa correta.

- Na 1ª etapa (de O até A e de A até B): transformações isobárica e adiabática — ocorre a admissão da mistura de ar e combustível e, em seguida, de uma compressão dessa mistura com a subida do pistão.
- Na 3ª etapa (de B até C e C até D): transformações isovolumétrica e adiabática — ocorre a explosão da mistura, causada por uma faísca elétrica originada pela vela de ignição, seguida de uma expansão; o motor realiza trabalho, que é responsável pelo movimento.
- Na 2ª etapa (de B até C): apenas transformação isovolumétrica — ocorre a compressão dessa mistura com a subida do pistão.
- Na 3ª etapa (de D até A): transformação isovolumétrica — ocorre a explosão da mistura, causada por uma faísca elétrica originada pela vela de ignição; o motor realiza trabalho, que é responsável pelo movimento.
- Na 4ª etapa (de A até O): apenas transformação isobárica — ocorre a expulsão dos gases resultantes, com a abertura da válvula de saída e a subida do pistão.

HISTÓRIA DA FÍSICA

O desenvolvimento da Termodinâmica



ALBUM-LATINSTOCK

James Watt, retratado em 1792.

Podemos considerar que a história da Termodinâmica começou há pouco mais de dois séculos, quando tiveram início as primeiras tentativas para criar “máquinas de calor”, isto é, dispositivos que pudessem produzir energia mecânica a partir de corpos aquecidos. Essas tentativas desembocaram na construção de máquinas a vapor, que utilizavam a capacidade do vapor de água em produzir movimento. No entanto, as primeiras máquinas desse tipo tinham pouca eficiência. Coube ao engenheiro escocês JAMES WATT (1736-1819), trabalhando numa máquina a vapor rudimentar, aperfeiçoá-la, para que tivesse melhor rendimento, patenteando seu modelo em 1769. A partir de então, as máquinas a vapor passaram a ser intensamente utilizadas, no bombeamento de água de minas, no acionamento de moinhos de farinha, em fiações e tecelagens e na fabricação de papel, tornando-se um fator fundamental na Revolução Industrial que transformou o mundo. Entretanto, apesar de seu uso ter-se difundido, ainda eram ignorados os princípios teóricos em que se baseavam.

É interessante observar que nessa época ainda predominava o modelo em que se considerava o calor como um fluido. Somente em meados do século XIX, com os trabalhos de Mayer e Joule, a relação de equivalência entre calor e energia mecânica foi definitivamente estabelecida. Daí nasceu a primeira lei da Termodinâmica, que nada mais é que o princípio da conservação da energia aplicado aos processos naturais que envolvem trocas de calor e realização de trabalho mecânico.



J-L CHARMET/PLATINSTOCK

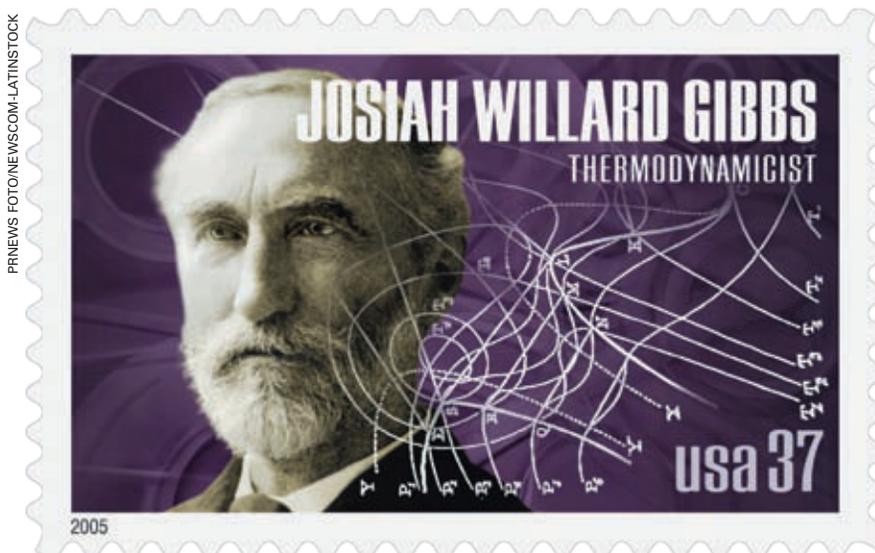
Sadi Carnot, retratado em 1813.

Estudando as máquinas a vapor, o físico francês NICOLAS LEONARD SADI CARNOT (1796-1832) conseguiu estabelecer o princípio de funcionamento das máquinas térmicas, antes de ser estabelecida a segunda lei da Termodinâmica. Segundo suas conclusões, publicadas em 1824 no seu livro *Reflexões sobre a potência motriz do fogo*, uma diferença de temperaturas era fundamental para que uma máquina térmica funcionasse, tanto quanto um desnível de altura para que funcionasse uma roda-d'água. Parece claro que Carnot estava consciente dos fundamentos da primeira lei da Termodinâmica, embora isso não tenha sido reconhecido pela comunidade científica da época. Desenvolveu ainda a noção de processos reversíveis, abrindo caminho para a segunda lei da Termodinâmica.

Em 1834, BENOÎT PAUL ÉMILE CLAPEYRON (1799-1864) publica seu trabalho *A potência motriz do calor*, abandonando a ideia do “calórico” e dando uma formulação mais acessível para a segunda lei da Termodinâmica. Introduziu o gráfico pressão \times volume, apresentando o ciclo de Carnot de forma objetiva. Esse gráfico recebeu o nome de “gráfico de Clapeyron”.

Apesar de o enunciado de funcionamento da máquina térmica ser considerado atualmente uma maneira de enunciar a segunda lei da Termodinâmica, considera-se que foi o físico alemão RUDOLF CLAUSIUS (1822-1888) quem pela primeira vez, em 1850, a enunciou. A partir daí, outros enunciados foram propostos por vários outros cientistas, entre os quais LORDE KELVIN (1824-1907) e MAX PLANCK (1858-1947). Em 1865, Clausius criou o conceito de entropia, enunciando então sob outra forma a segunda lei da Termodinâmica. A interpretação estatística da entropia, entretanto, foi introduzida por LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906) em 1872.

Desenvolvimentos posteriores da Termodinâmica ocorreram ainda com os trabalhos do cientista alemão HERMANN LUDWIG FERDINAND VON HELMHOLTZ (1821-1894) e do físico e matemático norte-americano JOSIAH WILLARD GIBBS (1839-1903).



🏠 Josiah W. Gibbs, em selo comemorativo lançado pelo serviço postal norte-americano.

Enquanto isso...

Consulte a **Linha do tempo**, nas páginas finais do livro, na qual são assinalados os principais acontecimentos históricos da época de Carnot, Clausius, Kelvin e outros nomes importantes no desenvolvimento da Termodinâmica (de 1796 a 1888), além de personagens importantes, de vários ramos de atividade, que viveram nesse mesmo período.

Dentre eles, salientamos:

Napoleão Bonaparte (1769-1821) foi durante quinze anos o dirigente máximo da França. Embora já governasse o país desde 1799, em 1804 tornou-se imperador, adotando o título de Napoleão I. Conquistou e governou grande parte da Europa Central, durante o período em que esteve no poder.

D. Pedro I (1798-1834), príncipe português, ficou no Brasil como regente da colônia, quando seu pai, D. João VI, voltou para Portugal. Entretanto, em 7 de setembro de 1822, rompeu definitivamente os últimos vínculos entre Brasil e Portugal e declarou a independência do Império do Brasil, tornando-se seu primeiro imperador.

James Clerk **Maxwell** (1831-1879), físico escocês, demonstrou que as forças elétricas e as forças magnéticas são dois aspectos diferentes do mesmo fenômeno, o eletromagnetismo. Contribuiu também para o desenvolvimento da teoria cinética dos gases.

Arthur **Schopenhauer** (1788-1860), filósofo alemão irracionalista, introduziu o budismo e o pensamento indiano na metafísica alemã. Conhecido por seu pessimismo, Schopenhauer combateu fortemente a filosofia de Hegel e influenciou o pensamento de Nietzsche.

Charles **Darwin** (1809-1882), naturalista inglês, é considerado o responsável por uma nova maneira de ver a natureza. Em seu livro mais famoso, *A origem das espécies* (1859), introduziu a ideia de evolução a partir de um ancestral comum por meio da seleção natural, que se tornou a explicação científica dominante para a diversidade de espécies na natureza.

Joaquim Maria **Machado de Assis** (1839-1908), cronista, contista, dramaturgo, jornalista, poeta, romancista, crítico e ensaísta brasileiro, é considerado um dos maiores escritores realistas de todo o mundo. Escreveu obras do porte de *Memórias póstumas de Brás Cubas*, *Dom Casmurro* e *Quincas Borba*. Foi um dos fundadores da Academia Brasileira de Letras, hoje chamada Casa de Machado de Assis.

Fiodor **Dostoievski** (1821-1881), escritor russo, foi uma das maiores personalidades da literatura russa e considerado o fundador do existencialismo. Entre suas obras mais importantes estão *Recordações da casa dos mortos*, *Crime e castigo* e *Os irmãos Karamazov*, este último considerado por Freud o maior romance de todos os tempos.

Frédéric **Chopin** (1810-1849), músico polonês, é considerado um dos maiores compositores de peças para piano. Sua música tem um acento romântico cheio de melancolia, às vezes de uma pungente tristeza.

CONTEÚDO DIGITAL - UNIDADE D

Animações



Primeira lei da termodinâmica

Física 2 > Parte 1 > Unidade D >
Cap. 9

Além de definir o objeto de estudo da termodinâmica, a animação apresenta didaticamente a primeira lei da termodinâmica. Por meio de gráficos, ela explica as transformações isotérmica, isobárica e isocórica.



Segunda lei da termodinâmica

Física 2 > Parte 1 > Unidade D >
Cap. 9

A animação explica didaticamente a segunda lei da termodinâmica, mostrando a partir de exemplos como a energia se degrada de uma forma organizada para uma forma desordenada, chamada energia térmica.



Máquinas térmicas e ciclo de Carnot

Física 2 > Parte 1 > Unidade D >
Cap. 9

Partindo do exemplo das locomotivas a vapor, a animação expõe um dos enunciados da segunda lei da termodinâmica, o de lord Kelvin e Max Planck, além de demonstrar, passo a passo, o ciclo de Carnot.