

Este material visa apresentar todo o assunto sobre termodinâmica da prova do ITA. Recomendamos que o leitor tenha uma noção sobre a teoria de gases, cujo material também se encontra no site do Rumo ao ITA, pois esse material irá partir de alguns conhecimentos básicos de transformações gasosas. Bom estudo!

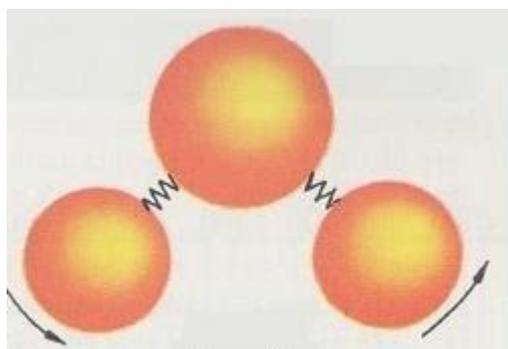
1. Energia interna

A energia interna de um gás é a soma de todas as suas energias cinéticas com as energias potenciais de uma amostra. Essa energia potencial é em grande parte devido à energia potencial elétrica das ligações químicas entre as moléculas e também a energia dos núcleos atômicos, além de existir também a energia advinda da fórmula de Einstein, $E = mc^2$. Aqui, vale ressaltar que essa amostra pode ser sólida, líquida, gasosa ou uma mistura de fases! Porém, daremos ênfase em sistemas gasosos. Como essa energia é também medida através de um referencial (pois o potencial elétrico, por exemplo, depende do referencial), não trabalhamos com o valor absoluto dela e sim com suas variações.

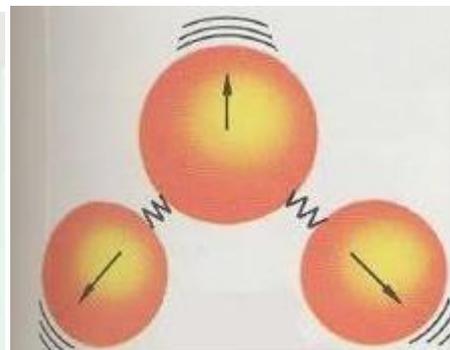
Para o modelo de gás ideal, sabe-se que a interação entre moléculas é nula, portanto, nesse tipo de gás, a energia interna é devido à soma da energia cinética de cada molécula. Essa energia cinética não é somente a energia cinética de translação, sendo também constituída de energia de rotação e vibração das moléculas.

Tomemos como o exemplo um gás monoatômico, como o hélio, He. Se supormos a idealidade desse gás, a energia interna desse gás é tão somente a soma das energias cinéticas de translação, pois a rotação do gás monoatômico é dotada de bem pouca energia, pois, segundo a fórmula do momento de inércia:

$$E_{c,rotação} = \frac{I\omega^2}{2}$$



Rotação



Vibração

O I (momento de inércia) é bem pequeno para um átomo que gira em torno de um eixo que passa pelo seu centro. Analogamente, não há também um movimento de vibração, pois ele ocorre em ligações químicas, ou seja, em moléculas (que possuem mais de um átomo).

Agora considere um átomo diatômico, como o oxigênio, O₂. Essa molécula, além de apresentar o movimento de translação, ela apresenta também o movimento de rotação da molécula em torno de um eixo que passa pelo seu de massa. Fora isso, há o movimento vibracional devido à ligação química existente entre os átomos dessa molécula, o que aumenta ainda mais a energia interna da molécula de oxigênio.

A energia interna é um conceito importante no desenvolver deste material, como veremos no próximo tópico, que falará sobre a 1ª Lei da Termodinâmica. Para fins de símbolo, a energia interna será representada pela letra U.

2. 1ª Lei da Termodinâmica

A 1ª Lei da Termodinâmica nada mais é do que a aplicação do princípio da conservação da energia. Basicamente, ela diz que o calor envolvido numa transformação qualquer de um sistema será igual à variação da energia interna de do sistema e o trabalho envolvido nesse sistema. Matematicamente, escrevemos:

$$Q = \Delta U + \tau$$

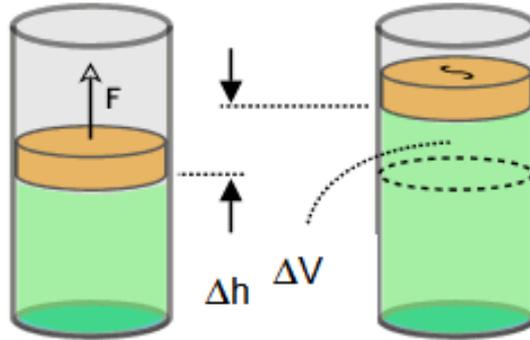
Aqui, o sistema pode ser qualquer um, desde que possamos definir o que está contido no sistema e o que está fora do sistema, no qual este também chamamos de ambiente. Vamos adotar a seguinte convenção de sinais:

$$\begin{cases} \tau < 0 \Rightarrow \text{o sistema realiza trabalho pelo o ambiente} \\ \tau > 0 \Rightarrow \text{o sistema sofre trabalho feito sobre o ambiente} \end{cases}$$

Esse trabalho pode vir das mais variadas formas: pode ser um trabalho devido a um potencial elétrico, magnético ou mecânico. Como dito anteriormente, nosso foco será os gases, em que o trabalho mais comum é o trabalho mecânico, do tipo de expansão/compressão do sistema gasoso.

3. Trabalho de expansão/compressão

Neste tópico, vamos discutir qualitativa e quantitativamente o trabalho de expansão ou compressão de um sistema gasoso. Considere a figura abaixo, onde a pressão é somente a atmosférica.



Observe que o êmbolo irá subir uma altura Δh . Sabemos que:

$$\tau = F\Delta h \text{ e } F = PA$$

Assim:

$$\tau = P(A\Delta h)$$

Mas $A\Delta h = \Delta V$ (variação do volume). Assim:

$$\boxed{\tau = P\Delta V}$$

Observe que se:

- $\Delta V > 0$, o sistema irá realizar trabalho sobre o ambiente, ou seja, irá se expandir, portanto, $\tau > 0$.
- $\Delta V < 0$, o sistema irá sofrer trabalho do meio ambiente, ou seja, irá se comprimir, portanto, $\tau < 0$.

Graficamente, em um gráfico de pressão versus volume, o trabalho é obtido pela área sob o gráfico! A explicação disso vem do seguinte. Imagine que variamos uma pequena quantidade de volume, que chamamos de ΔV . O trabalho realizado à pressão P (aqui essa pressão não é necessariamente constante!) dessa variação de volume é dada por:

$$\Delta\tau = P\Delta V$$

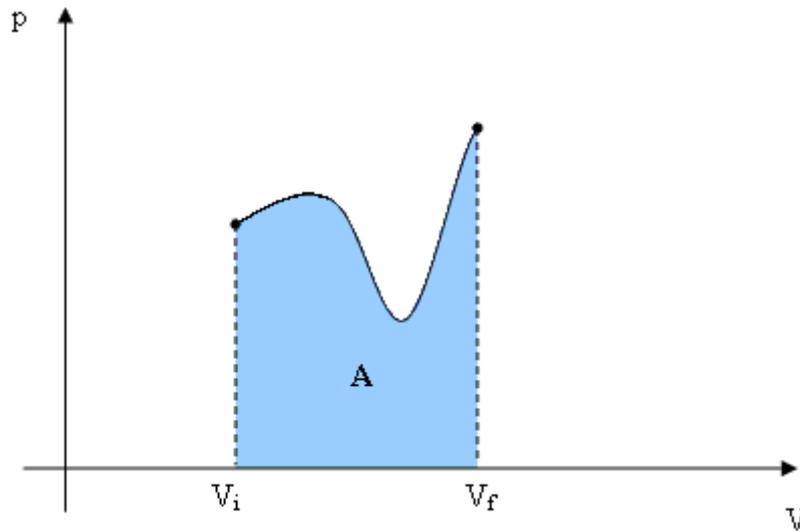
Se fizermos o ΔV tender a zero, teremos um trabalho para uma variação infinitesimal de volume, ou seja, uma variação pequena de volume, cuja representação é a seguinte:

$$d\tau = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} P\Delta V$$

Onde $d\tau$ (também chamado de infinitesimal) é o trabalho correspondente dessa pequena variação de volume. Se somarmos essas pequenas variações de volume até termos a variação total de volume, obteremos o trabalho total. Logo:

$$\tau = \sum \lim_{\Delta V \rightarrow 0} P \Delta V$$

Interpretando essa fórmula graficamente, ela é a soma da área sob o gráfico.



O trabalho é numericamente igual à área sob o gráfico

Obs.1: 1) A fórmula da acima com o somatório é, na verdade uma integral, representada da seguinte forma:

$$\tau = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

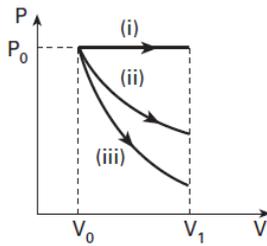
A interpretação é a mesma. O trabalho total é a área sob o gráfico.

2) Vale ressaltar que se o gás está indo de um volume V_i maior que o volume V_f o gás sofrendo trabalho do meio, ou seja, o trabalho será **negativo!**

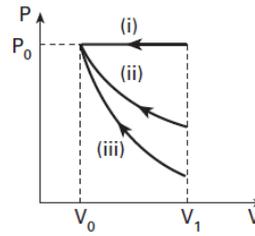
Exercício 1: (ITA -2006) Um mol de um gás ideal ocupa um volume inicial V_0 à temperatura T_0 e pressão P_0 , sofrendo a seguir uma expansão reversível para um volume V_1 . Indique a relação entre o trabalho que é realizado por:

- (i) $W_{(i)}$, num processo em que a pressão é constante.
- (ii) $W_{(ii)}$, num processo em que a temperatura é constante.
- (iii) $W_{(iii)}$, num processo adiabático.

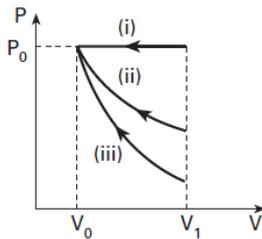
A) $W_{(i)} > W_{(iii)} > W_{(ii)}$



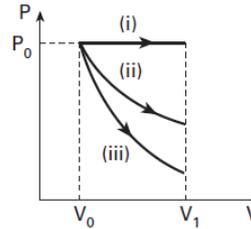
C) $W_{(iii)} > W_{(ii)} > W_{(i)}$



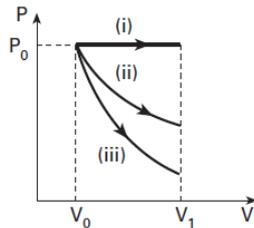
B) $W_{(i)} > W_{(ii)} > W_{(iii)}$



D) $W_{(i)} > W_{(ii)} > W_{(iii)}$



E) $W_{(iii)} > W_{(ii)} > W_{(i)}$



Resolução: Do exposto na teoria acima, vimos que o trabalho é maior quanto maior for a área sob o gráfico de pressão por temperatura. Observe que a alternativa D), a relação é válida, pois a área sob o gráfico de (i) > área sob o gráfico de (ii) > área sob o gráfico de (iii) $\Rightarrow W_{(i)} > W_{(ii)} > W_{(iii)}$.

Na alternativa C, todos os trabalhos são negativos, pois se tratam de compressão. A relação indicada é válida para o **módulo** dos trabalhos e não para o trabalho em si, pois $W_{(i)}$ é o mais negativo, portanto o menor. ■

4. Funções de estado

Nesta seção, vamos abordar um conceito importante na termodinâmica, o de função de estado. Imagine um gás monoatômico a uma temperatura T . Como fora deduzido no material de gases, a energia cinética desse gás é:

$$E_c = \frac{3}{2}nRT$$

Observa-se que o gás monoatômico só possui o movimento de translação (para o nosso uso) e como estamos tratando de um gás ideal, então a energia interna desse gás é dada somente por essa energia cinética. Logo, obtemos assim:

$$E_c = U = \frac{3}{2}nRT$$

Observe que a energia interna é função exclusiva da temperatura para esse gás. Logo, se apenas soubermos a temperatura em que um gás se encontra, então será possível determinar sua energia interna.

Observação: A energia interna que descrevemos acima pode ser escrita de outra forma, em função da pressão e do volume. Seja um gás monoatômico, cuja energia interna é dada por:

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

Da equação de Clapeyron, tiramos que $PV = nRT$. Daí:

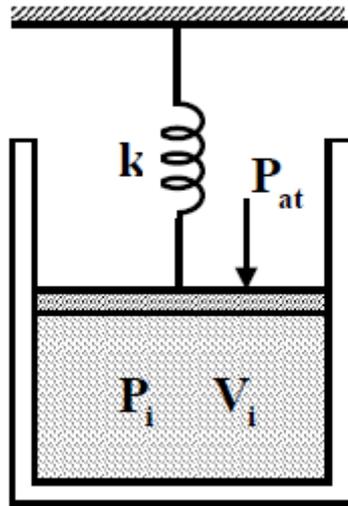
$$U = \frac{3}{2}PV$$

Em geral, funções que descrevem o estado em que se encontra o gás são denominadas funções de estado. A temperatura, a pressão e volume são funções de estado, pois através delas sabemos como está o sistema. Essas funções independem do modo como o estado foi alcançado, e, conseqüentemente, obtemos uma propriedade importante das funções de estado.

A variação de uma função de estado depende apenas do seu estado final e do seu estado inicial

Observe a energia interna do gás monoatômico acima é função de estado. Ela só depende da temperatura (que é uma função de estado) e independe de como se chegou à essa temperatura. Se fizermos qualquer transformação do sistema e voltarmos à temperatura T , como a dita acima, percebe-se que a variação da energia interna é nula.

Exercício 2: (ITA - 2003) A figura mostra um recipiente, com êmbolo, contendo um volume inicial V_i de gás ideal, inicialmente sob uma pressão P_i igual à pressão atmosférica, P_{at} . Uma mola não deformada é fixada no êmbolo e num anteparo fixo. Em seguida, de algum modo é fornecida ao gás uma certa quantidade de calor Q . Sabendo que a energia interna do gás é $U = (3/2)PV$, a constante da mola é k e a área da seção transversal do recipiente é A , determine a variação do comprimento da mola em função dos parâmetros intervenientes. Despreze os atritos e considere o êmbolo sem massa, bem como sendo adiabáticas as paredes que confinam o gás.



Resolução: Primeiramente, vemos que a pressão inicial é dada por P_{at} . Após receber um calor Q , suponha que o sistema tenha deslocado x para cima. Então a variação de volume é dada por $\Delta V = Ax$. A pressão que estará sobre o êmbolo é dada por:

$$P_f = P_{mola} + P_{at} = \frac{F_{mola}}{A} + P_{at} = \frac{kx}{A} + P_{at} \quad (i)$$

De posse dessas informações, calculemos a variação da energia interna, utilizando a fórmula obtida na seção acima:

$$\Delta U = \frac{3}{2} P_f V_f - \frac{3}{2} P_{at} V_i = \frac{3}{2} \left(\left(\frac{kx}{A} + P_{at} \right) (V_i + Ax) - P_{at} V_i \right) \Rightarrow$$

$$\stackrel{(i)}{\Rightarrow} \Delta U = \frac{3}{2} \left(\frac{kxV_i}{A} + kx^2 + P_{at}Ax \right) \quad (ii)$$

O trabalho realizado é soma do trabalho da mola mais o trabalho da atmosfera:

$$\tau = \tau_{at} + \tau_{mola} = P_{at}\Delta V + \frac{kx^2}{2} = P_{at}Ax + \frac{kx^2}{2} \quad (iii)$$

De posse de (ii) e (iii), vamos utilizar a 1ª Lei da Termodinâmica:

$$Q = \Delta U + \tau = \frac{3}{2} \left(\frac{kxV_i}{A} + kx^2 + P_{at}Ax \right) + \left(P_{at}Ax + \frac{kx^2}{2} \right)$$

$$\Rightarrow 2kx^2 + \left(\frac{3kV_i}{2A} + \frac{5}{2}P_{at}A\right)x - Q = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 4kx^2 + \left(\frac{3kV_i}{A} + 5P_{at}A\right)x - 2Q = 0$$

Observe que temos uma equação do segundo grau em x, com duas raízes. Queremos apenas a positiva, pois x irá deslocar para cima, então deverá ser positivo. Logo:

$$x = \frac{-\left(\frac{3kV_i}{A} + 5P_{at}A\right) + \sqrt{\left(\frac{3kV_i}{A} + 5P_{at}A\right)^2 + 16kQ}}{8k}$$

Esse valor é positivo pois o delta é positivo e maior que o valor $-\left(\frac{3kV_i}{A} + 5P_{at}A\right)$, por quê? ■

5. Teorema de Equipartição da energia

Nesta seção, vamos apenas utilizar o resultado do teorema de equipartição da energia para podermos calcular a energia de gases poliatômicos. Vamos enunciá-lo abaixo:

Cada grau de liberdade de um sistema contribui para energia total de um sistema com $k_B T/2$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Entenda grau de liberdade como sendo uma variável necessária para descrever o sistema, sendo independente um grau de liberdade do outro. Para nosso interesse, esses graus são devido à translação, rotação e vibração.

Vamos explicá-lo por meio de um exemplo. Considere o gás monoatômico, cuja energia interna já calculamos. Fixando um eixo xyz, observe que o gás poderá transladar livremente nas três direções, sem dependência dessas direções. Logo, o gás possui 3 graus de liberdade pela translação. A rotação é pequena (em termos de energia) em átomos monoatômicos, pois ele possui um baixo momento de inércia, logo ela pode ser desprezada como grau de liberdade. Logo, temos que a energia dessa molécula, pelo princípio de equipartição de energia é:

$$E_{molécula} = 3x \left(\frac{1}{2}k_B T\right) = \frac{3}{2}k_B T$$

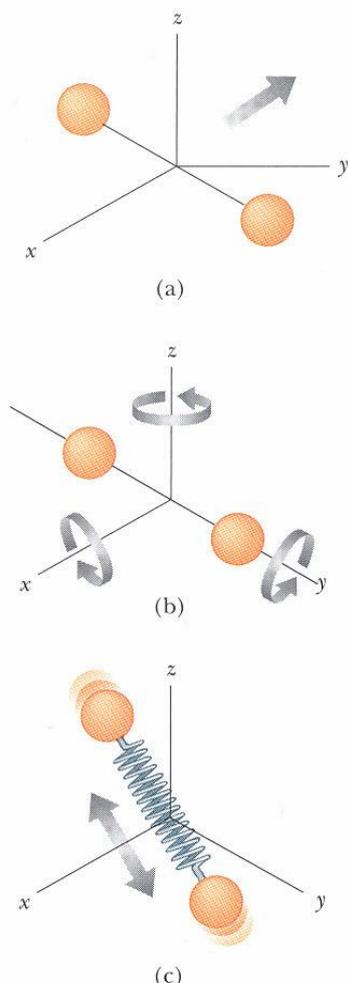
Mas o gás possui N moléculas, ou seja, temos nN_0 moléculas, onde N_0 é o número de Avogadro e n o número de mols de gases do sistema. Assim, a energia total (interna) é dada por:

$$U = \frac{3}{2}(nN_o)(k_B T) = \frac{3}{2}(nN_o) \left(\frac{R}{N_o} \right) T = \frac{3}{2}nRT$$

Vale lembrar que a constante de Boltzmann é R/N_o , como foi usada acima.

Observe que esse resultado é coerente com o que foi desenvolvido nas seções anteriores. Vamos utilizar esse princípio para calcular a energia interna de gases diatômicos também.

Observe a figura abaixo:



Graus de liberdade de uma molécula diatômica

Primeiramente, contemos o número de graus de liberdade. Observe que ainda temos 3 graus na translação (veja a figura em a). A novidade em relação aos gases monoatômicos é a rotação e a vibração. Pela figura b), observa-se os três possíveis tipos de rotação da molécula, no eixo x, no eixo y ou no eixo z. Repare que em relação ao eixo y, essa rotação é bem pequena em termos de energia, se comparada com as outras do eixo x e do eixo z. Assim, ela pode ser desprezada. Portanto, temos 2 graus de liberdade na rotação. Para a vibração, observe a figura c). O molécula diatômica possui esse movimento de vibração em grande

intensidade apenas em altas temperaturas, porém, em baixas temperaturas (como a do ambiente), ela é desprezível. Assim, podemos concluir que o átomo diatômico possui 5 graus de liberdade, logo, cada molécula possui energia de:

$$E_{\text{molécula}} = \frac{5}{2} k_B T$$

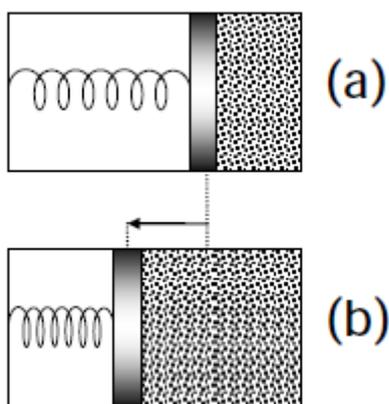
Assim, sua energia interna é dada por:

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

Para efeitos dos problemas a serem resolvidos, em geral consideramos a temperatura próxima à ambiente ou não muito alta, de tal forma que possamos desprezar a vibração de gases diatômicos, como o H_2 , O_2 e N_2 .

Um raciocínio análogo pode ser feito para uma molécula triatômica. Observa-se 3 graus de liberdade para translação, 3 graus para rotação (agora, o eixo y não é mais desprezível). Quanto à vibração precisa-se de uma análise mais criteriosa, mas a molécula triatômica tem, no mínimo, 6 graus de liberdade.

Exercício 3: (ITA - 2010) Uma parte de um cilindro está preenchida com um mol de um gás ideal monoatômico a uma pressão P_0 e temperatura T_0 . Um êmbolo de massa desprezível separa o gás da outra seção do cilindro, na qual há vácuo e uma mola em seu comprimento natural presa ao êmbolo e à parede oposta do cilindro, como mostra a figura (a). O sistema está termicamente isolado e o êmbolo, inicialmente fixo, é então solto, deslocando-se vagarosamente até passar pela posição de equilíbrio, em que a sua aceleração é nula e o volume ocupado pelo gás é o dobro do original, conforme mostra a figura (b). Desprezando os atritos, determine a temperatura do gás na posição de equilíbrio em função da sua temperatura inicial.



Resolução: Como o enunciado disse, o gás é monoatômico, portanto, a sua energia interna é dada por:

$$U = \frac{3}{2}nRT \underset{n=1}{=} \frac{3}{2}RT$$

Interpretando o problema, vemos que a variação da energia interna do gás é responsável pela energia que foi armazenada na mola, aplicando o princípio de conservação da energia. Escrevendo a conservação da energia, temos que:

$$U_o = U_f + E_{mola} (i)$$

Seja A a área do êmbolo e suponha que a mola tenha se deslocado x. Logo, a variação de volume é dada por:

$$\Delta V = Ax (ii)$$

Pela equação de Clapeyron no equilíbrio, quando o volume do gás é $2V_o$, temos que:

$$PV = nRT \underset{n=1}{\Rightarrow} 2P_oV_o = RT_f (iii)$$

Porém, o volume dobrou, assim temos que $\Delta V = V_o (iv)$. Substituindo (iii) e (ii) em (iv), eliminamos V_o :

$$Ax = \frac{RT_f}{2P_o} \Rightarrow P_oA = \frac{RT_f}{2x} (v)$$

E pela relação de força e área, obtemos:

$$P_oA = F_{el} = kx (vi)$$

Aplicando a equação (vi) em (v), obtemos

$$kx^2 = \frac{RT_f}{2} \Rightarrow E_{mola} = \frac{kx^2}{2} = \frac{RT_f}{4} (vii)$$

Aplicando a fórmula da energia interna e (vii) em (i):

$$\frac{3}{2}RT_o = \frac{3}{2}RT_f + \frac{RT_f}{4} \Rightarrow T_f = \frac{6}{7}T_o$$

6. Capacidades Caloríficas molares

Nesta seção, semelhante à calorimetria, vamos definir o que vem a ser capacidade calorífica molar de um gás. A capacidade calorífica molar de um gás é definida como sendo a quantidade de calor necessária para variar em 1 K a temperatura de um mol de gás, ou seja, em símbolos:

$$C_{molar} = \frac{Q}{n\Delta T}$$

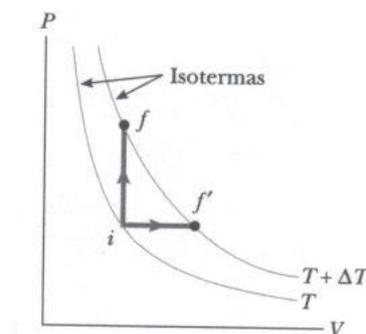
Onde n é o número de mols do gás.

Observe que, para um gás, dependendo da transformação, essa capacidade calorífica molar pode ter valores bem diferentes! Como exemplo, considere o diagrama abaixo de um gás monoatômico. Observe que temos uma transformação isobárica e outra isovolumétrica. Porém, como a energia interna é uma função de estado e depende apenas da temperatura, então para ambas as transformações, a energia interna é a mesma. Vamos calcular a capacidade calorífica de ambas as transformações. Para a isovolumétrica, pela primeira lei da termodinâmica, temos que:

$$Q = \Delta U + \tau = \Delta U$$

$\tau = 0$, pois não há variação de volume do sistema. Conforme visto na seção anterior, vimos que a energia interna de gases monoatômicos é dada por:

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$



Duas transformações de mesma variação de energia interna

Substituindo na fórmula da capacidade calorífica molar (Chamaremos essa capacidade calorífica será representada por C_v , capacidade calorífica à volume constante).

$$C_v = \frac{\Delta U}{n\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{3}{2}R$$

Agora consideremos a transformação isobárica. O trabalho realizado pelo gás é dado por:

$$\tau = P\Delta V$$

Utilizando a equação de Clapeyron, $PV = nRT$, temos que, para essa transformação, uma vez que a pressão é constante:

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) \Rightarrow P\Delta V = nR\Delta T$$

Agora, aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica, obtemos que:

$$Q = \Delta U + \tau = \frac{3}{2}nR\Delta T + P\Delta V = \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T$$

Assim, obtemos que a capacidade calorífica molar (aqui, essa capacidade será chamada de C_p , capacidade calorífica molar à pressão constante) é:

$$C_p = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\frac{5}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{5}{2}R$$

Percebe-se que para esquentar um gás à pressão constante é mais difícil, pois a capacidade calorífica molar à pressão constante é maior, necessitando de uma quantidade maior de calor.

Na próxima seção, vamos demonstrar uma relação entre o C_v e C_p .

7. Relação de Mayer

Considere a figura que representa o gráfico de uma transformação isobárica e outra transformação isovolumétrica com uma mesma energia interna. Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica às duas, obtemos:

$$\begin{cases} Q_p = \Delta U + \tau = nC_p\Delta T \\ Q_v = \Delta U = nC_v\Delta T \end{cases}$$

Onde já escrevemos o calor absorvido em função das respectivas capacidades caloríficas molares. Subtraindo ambas as equações e usando que $\tau = nR\Delta T$, como visto na seção anterior, temos que:

$$n(C_p - C_v)\Delta T = \tau = nR\Delta T$$

Assim, obtemos a relação de Mayer:

$$C_p - C_v = R$$

Ou seja, se soubermos algumas das capacidades caloríficas acima, podemos calcular a outra em posse dessa relação.

8. Energia interna em função de C_v

Imagine agora um processo que comece no ponto C e queira chegar no ponto A, por meio de um transformação qualquer.

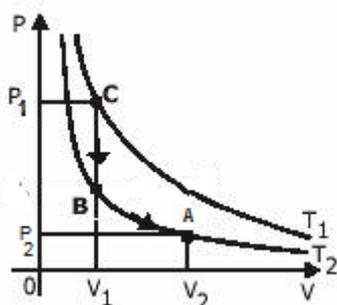


Gráfico para obtenção da fórmula da energia interna

Criemos um caminho alternativo, de tal forma que tenhamos em CB uma transformação isovolumétrica e BA uma transformação isotérmica. Como a energia interna é uma função de estado, para esse processo e para o processo de interesse a energia interna é a mesma! Vamos utilizar deste fato para podermos calcular a energia interna para uma transformação qualquer. A variação da energia interna é devido apenas à transformação CB, logo, temos que a variação da energia interna é dada por:

$$\Delta U = nC_v\Delta T$$

Conclusão: para um processo qualquer, para obter sua energia interna, basta saber a capacidade calorífica molar à volume constante e a variação de temperatura e usar a fórmula acima!

9. Coeficiente de Poisson

Define-se o *coeficiente de Poisson* como sendo a relação:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Uma forma alternativa é:

$$\gamma = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$$

Para gases monoatômicos, ela vale:

$$\gamma_{mono} = 1 + \frac{R}{\frac{3}{2}R} = 1 + \frac{2}{3} = \frac{4}{3}$$

E para os diatômicos (em temperaturas não tão altas):

$$\gamma_{di} = 1 + \frac{R}{\frac{5}{2}R} = 1 + \frac{2}{5} = \frac{7}{5}$$

Como a capacidade calorífica à volume constante é menor que no gás monoatômicos, observando a forma alternativa, concluímos que o maior coeficiente de Poisson é no gás monoatômico. Esse coeficiente tem uma importância muito grande no estudo da transformação adiabática, que será vista numa seção posterior.

10. Estudo das Transformações

Nas seções anteriores, estávamos discutindo os principais conceitos para se definir um sistema termodinamicamente. Agora vamos partir a algumas aplicações nas principais transformações gasosas.

a) Transformação isovolumétrica:

Nessa transformação, não há variação de volume, e, conseqüentemente, não há realização de trabalho. Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica, obtemos:

$$Q = \Delta U + \tau = \Delta U$$

Como vimos na seção de capacidade calorífica, a capacidade calorífica dessa transformação é C_v . Logo, temos que:

$$Q = \Delta U = nC_v\Delta T$$

b) Transformação isobárica:

Nessa transformação, que ocorre à pressão constante, podemos calcular o trabalho, que é:

$$\tau = P\Delta V \text{ ou } \tau = nR\Delta T(i)$$

Sabemos que a energia interna é dada por:

$$\Delta U = nC_v\Delta T (ii)$$

Aplicando o que foi visto na seção de capacidade calorífica molar, o calor é dado por:

$$\boxed{Q = nC_p\Delta T (iii)}$$

Observe que aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica, utilizando (i), (ii) e (iii), caímos na relação de Mayer!

c) Transformação isotérmica:

Essa transformação é realizada mantendo a temperatura constante. Como a energia interna é uma função exclusiva da temperatura, a sua variação é nula nessa transformação. Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica:

$$\begin{cases} \Delta U = 0 \\ Q = \Delta U + \tau = \tau(i) \end{cases}$$

Ou seja, se calcularmos o trabalho, teremos o calor trocado. Porém, o trabalho é a área sob um hipérbolo. Para calculá-la, precisamos de conhecer das ferramentas do Cálculo. Veja no [Apêndice 1](#) para ver como se chega no resultado abaixo.

O trabalho realizado numa transformação isotérmica de volume inicial V_o e final V_f é:

$$\boxed{\tau = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_o} \right)}$$

Logo o calor é dado por (utilizando (i)):

$$\boxed{Q = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_o} \right)}$$

d) Transformação adiabática:

Essa transformação ainda não chegou a ser comentada ainda. Ela só foi ser comentada depois de estudarmos termodinâmica para termos mais características dessa transformação para se discutir, como veremos agora.

A transformação é realizada sem que haja troca de calor, ou seja:

$$Q = 0$$

Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica, obtemos que:

$$\tau = -\Delta U$$

Na prática, essa transformação quase nunca ocorre, pois sempre é possível ter troca de calor, por mais que se tenha um sistema bem isolado termodinamicamente. Porém, há transformações que pode ser aproximadas por uma transformação adiabática.

A transformação adiabática tem uma propriedade, que é a seguinte:

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

Onde γ é o coeficiente de Poisson do gás em questão. Utilizando a equação de Clapeyron ($PV = nRT$), podemos obter relações equivalentes. Substituindo P da equação por nRT/V :

$$\frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cte} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \frac{\text{cte}}{nR} = \text{cte}'$$

Substituindo o volume na equação inicial por nRT/P :

$$P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \frac{\text{cte}}{(nR)^\gamma} = \text{cte}''$$

Montando um gráfico de pressão por volume, percebe-se que a curva da transformação adiabática é mais inclinada que a da transformação isotérmica. Observe a figura abaixo para confirmar isso:

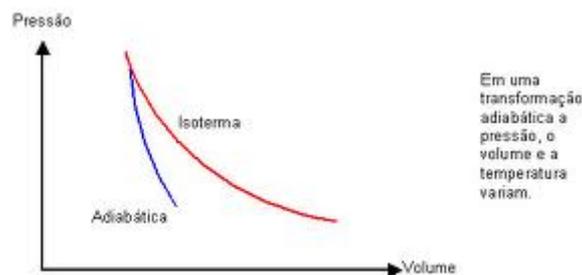


Figura 4

Comparação entre isotérmica e adiabática

O trabalho de uma transformação adiabática que vai de um ponto de pressão P_o e volume V_o e vai para um ponto de pressão P_f e volume V_f é:

$$\tau = \frac{P_f V_f - P_o V_o}{1 - \gamma}$$

Utilizando Clapeyron nos pontos iniciais e finais, obtemos:

$$\begin{cases} P_f V_f = nRT_f \\ P_o V_o = nRT_o \end{cases} \quad (i)$$

E, observe que:

$$1 - \gamma = 1 - \frac{C_p}{C_v} = \frac{(C_v - C_p)^{Mayer}}{C_v} \cong -\frac{R}{C_v} \quad (ii)$$

Aplicando (i) e (ii) na fórmula do trabalho, obtemos:

$$\tau = \frac{nR(T_f - T_o)}{-\frac{R}{C_v}} = nC_v(T_o - T_f)$$

A energia interna de uma transformação adiabática agora pode ser calculada facilmente. Observe que das duas equações, obtemos:

$$\begin{cases} \Delta U = -\tau = \frac{P_f V_f - P_o V_o}{\gamma - 1} \\ \Delta U = -\tau = nC_v(T_f - T_o) = nC_v \Delta T \end{cases}$$

Observe que a segunda fórmula da energia interna está consistente com o que vimos na seção 8, mostrando que a termodinâmica é uma teoria bem consistente!

Obs.2: Alguns resultados aqui não foram demonstrados, pois precisam de usar cálculo, que não é o objetivo deste material. O foco é apenas assuntos relevantes para o vestibular do ITA, e cálculo é um assunto fora do edital do concurso! O Apêndice 2 irá demonstrar as partes omitidas, mas não perca muito tempo lendo ele.

Exercício 4: (ITA - 2008) Certa quantidade de oxigênio (considerado aqui como gás ideal) ocupa um volume v_i a uma temperatura T_i e pressão p_i . A seguir, toda essa quantidade é comprimida, por meio de um processo adiabático e quase estático, tendo reduzido o seu volume para $v_f = v_i / 2$. Indique o valor do trabalho realizado sobre esse gás.

$$\begin{aligned} \text{a) } W &= \frac{3}{2}(p_i v_i)(2^{0,7} - 1) & \text{b) } W &= \frac{5}{2}(p_i v_i)(2^{0,7} - 1) \\ \text{c) } W &= \frac{5}{2}(p_i v_i)(2^{0,4} - 1) & \text{d) } W &= \frac{3}{2}(p_i v_i)(2^{1,7} - 1) \\ \text{e) } W &= \frac{5}{2}(p_i v_i)(2^{1,4} - 1) \end{aligned}$$

Resolução: Esse exercício é uma aplicação dos assuntos discutidos na transformação adiabática. Observe que o oxigênio é um gás diatômico, logo o seu coeficiente de Poisson é dada por $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5}$. Para acharmos a pressão final, utilizemos a propriedade da transformação adiabática:

$$PV^\gamma = cte \Rightarrow p_i v_i^{\frac{7}{5}} = p_f \left(\frac{v_i}{2}\right)^{\frac{7}{5}} \Rightarrow p_f = 2^{\frac{7}{5}} p_i = 2^{1,4} p_i$$

Aplicando a fórmula do trabalho, obtemos que:

$$W = \frac{(p_f v_f - p_i v_i)}{1 - \gamma} = \frac{(p_i v_i) \left(\frac{2^{1,4}}{2} - 1\right)}{1 - \frac{7}{5}} = -\frac{5}{2}(p_i v_i)(2^{0,4} - 1)$$

Observe que esse trabalho é o que o gás sofreu, portanto, o trabalho realizado é o de sinal trocado. Logo, a resposta é a letra c) ■

e) Transformação cíclica:

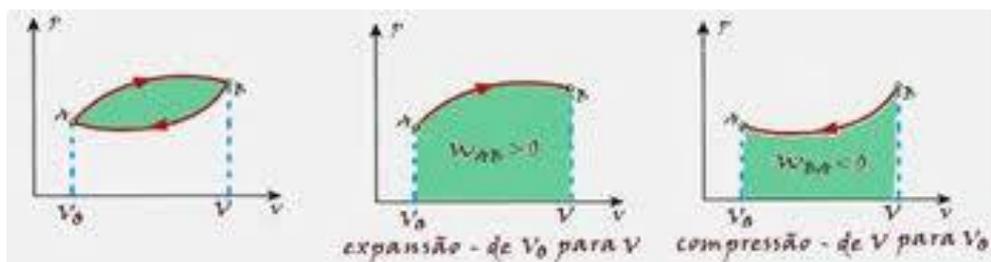
Essa é uma transformação também que não foi vista no material de gases, por motivos semelhantes aos da transformação adiabática.

A transformação cíclica ocorre quando partimos de um ponto e retornamos ao mesmo estado inicial. Porém, sabemos que a energia interna é função de estado, logo a variação da energia interna em processos cíclicos é nula! Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica no processo, temos que:

$$Q = \Delta U + \tau \Rightarrow Q = \tau$$

Ou seja, todo o calor é convertido em trabalho. Como veremos em seções posteriores, isso é impossível em máquinas térmicas. É como se fosse possível construir máquinas ideais.

O gráfico abaixo é um exemplo de uma transformação cíclica.

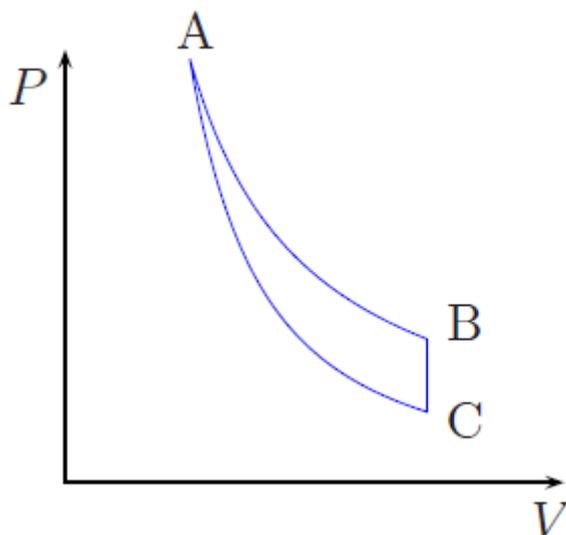


Transformação cíclica e o trabalho dessa transformação

O trabalho é obtido pela área contida no ciclo fechado. A figura acima mostra claramente por qual motivo o trabalho é a parte interna da figura: primeiramente, somamos o trabalho de expansão total, que é positivo. Isso está representada pela figura ao meio. Depois, somamos o trabalho de compressão, que é negativo (é representado pela última figura, à esquerda). Depois, somamos os dois trabalho e obtemos o trabalho total. Observe que se um ciclo está no sentido horário, o trabalho total será positivo (dispositivo chamado de máquina térmica) e, caso contrário, ele terá trabalho total negativo (dispositivo chamado de refrigerador térmico, como a geladeira).

Vale ressaltar que o trabalho irá depender de como a transformação cíclica irá ocorrer, em outras palavras, o trabalho depende do caminho em que é conduzido o processo cíclico.

Exercício 5: (ITA - 2009) Três processos compõem o ciclo termodinâmico ABCA mostrado no diagrama $P \times V$ da figura. O processo AB ocorre a temperatura constante. O processo BC ocorre a volume constante com decréscimo de 40 J de energia interna e, no processo CA, adiabático, um trabalho de 40 J é efetuado sobre o sistema. Sabendo-se também que em um ciclo completo o trabalho total realizado pelo sistema é de 30 J, calcule a quantidade de calor trocado durante o processo AB.



Resolução: Como o próprio enunciado disse e a figura indica, o processo em questão é cíclico. Logo, a soma das variações da energia interna é nula:

$$\Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 \Rightarrow \Delta U_{CA} = -\Delta U_{BC} = -(-40) = +40 J$$

$\Delta U_{AB} = 0$, pois se trata de uma transformação isotérmica. Ainda podemos, do processo cíclico $Q_{total} = \tau$, logo:

$$Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = \tau_{AB} + \tau_{BC} + \tau_{CA} = 30 J$$

Mas, como CA é adiabática, $\tau_{CA} = -\Delta U_{CA} = -40 J$ e como BC é isocórica, temos $\tau_{BC} = 0$. Assim, concluímos que:

$$\tau_{AB} = 70 J$$

Sendo AB isotérmica:

$$Q_{AB} = \tau_{AB} = +70 J$$

■

11. Transformações reversíveis e irreversíveis

Antes de continuarmos o nosso estudo sobre termodinâmica, primeiro precisamos entender um pouco sobre a reversibilidade das transformações. Uma transformação é chamada de **transformação reversível** quando ela pode ser realizada na forma inversa e essa inversa passar por todos os estados intermediários da transformação original. Na realidade, as transformações não são reversíveis. As idealizações das transformações são o que fazem com que elas tenham o caráter da reversibilidade. Por exemplo, nos gases, durante uma transformação, a amostra não apresenta a mesma pressão e a mesma temperatura em todos os pontos dela, isto é, o gás não se encontra em equilíbrio. Porém, se uma transformação é feita de maneira quase-estática, ou seja, que sejam realizadas bem devagar, de tal forma que temos uma sucessão de estados de equilíbrio, então teremos uma transformação quase reversível.

Caso uma transformação não seja reversível, ela é denominada como uma transformação irreversível. Esse tipo de transformação são as reações que acontecem no dia-a-dia, como por exemplo a queima do carvão.

12. Segunda Lei da Termodinâmica

Vimos em seções anteriores várias tipos de transformações. Mas será que é possível converter calor integralmente em trabalho? A 2ª Lei da Termodinâmica explica que não é possível tal transformação sem que haja "perdas". Observe que a 1ª Lei, que é uma extensão do conceito de conservação da energia, não limita o fato de ser impossível de se converter totalmente calor em trabalho e ela também não diz a respeito da possibilidade ou probabilidade de ocorrência de um evento ou transformação.

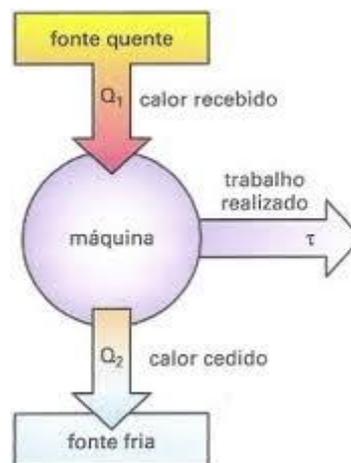
Vamos dar um dos enunciados da 2ª Lei, pois admite vários enunciados diferentes, porém equivalentes. Esses outros enunciados não serão vistos por fugir do nosso foco de estudo.

É impossível a construção de qualquer dispositivo que, operando ciclicamente, tenha como único efeito retirar calor de um sistema e convertê-lo integralmente em energia mecânica (trabalho).

A seguir, vamos definir o que é uma máquina térmica e logo após vamos descrever um ciclo muito importante, o Ciclo de Carnot, que nos servirá como base para discutir o rendimento das máquinas térmicas.

13. Máquinas Térmicas

Máquina térmica é qualquer dispositivo que transforma o calor em que recebe em trabalho. Ela também realiza transformações cíclicas que ocorrem entre duas temperaturas bem determinadas e que se mantêm constantes. A temperatura mais alta chamamos de fonte quente e a outra temperatura chamamos de fonte fria. Um esquema que facilita bastante a nossa interpretação da máquina térmica é o que está representado na figura abaixo:



Máquina térmica

Vamos descrever o que significa a figura. Imagine uma fonte quente de temperatura T_1 . A máquina irá receber uma quantidade de calor Q_1 dessa fonte. Como vimos na 2ª Lei da Termodinâmica, essa máquina nunca será capaz de converter integralmente esse calor em trabalho. Na verdade, essa máquina irá perder um pouco desse calor para a fonte fria, que está a uma temperatura T_2 . Logo, podemos escrever esse calor liberado para a fonte fria, que é representado por Q_2 do seguinte modo:

$$Q_2 = Q_1 - \tau$$

Perceba que se a máquina térmica for *reversível*, podemos invertê-la, ou seja, podemos dizer que ela retira calor da fonte fria, realizando um trabalho para

que isso aconteça e entregando calor à fonte quente. Os dispositivos que retiram calor da fonte fria por meio de um trabalho é denominado refrigerador térmico ou bomba de calor.

Vale ressaltar que a máquina térmica ou o refrigerador podem ou não ser reversíveis!

14. O Ciclo de Carnot

O ciclo de Carnot foi elaborado com intuito de prever algumas restrições quanto ao rendimento de uma máquina térmica. Esse ciclo consiste em 4 transformações e é também um ciclo reversível.

Mas antes, veremos o que é o rendimento de uma máquina térmica. O rendimento de uma máquina térmica é definido como sendo:

$$\eta_{maq} = \frac{\text{Energia útil}}{\text{Energia Total}} = \frac{\tau}{Q_1} \stackrel{\text{seção anterior}}{=} \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Considerando um refrigerador térmico, definimos sua eficiência como sendo a seguinte relação:

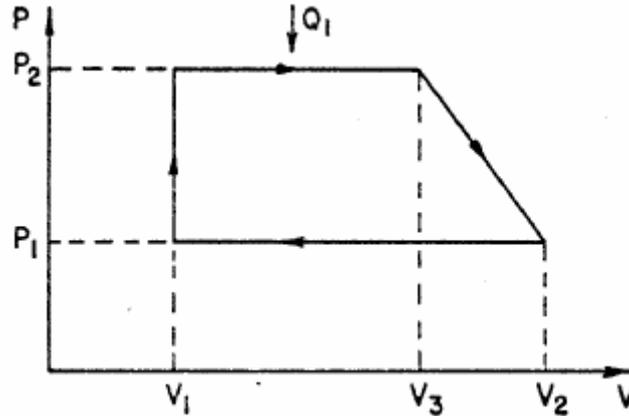
$$e_{refri} = \frac{Q_1}{\tau} = \frac{Q_2 + \tau}{\tau} = 1 + \frac{Q_2}{\tau}$$

Onde τ é o trabalho realizado no ciclo e Q_1 o calor advindo da fonte quente.

Obs.3:

$$e_{refri} \geq 1 \text{ e } \eta_{maq} \leq 1$$

Exercício 6: (ITA - 82) Certo gás é obrigado a percorrer o ciclo da figura onde P representa a pressão e V o volume. Sabe-se que, ao percorrê-lo, o gás absorve uma quantidade de calor Q_1 . Podemos afirmar que o rendimento η (razão entre o trabalho fornecido e a energia absorvida) do ciclo é dada por:



$$a) \eta = \frac{(P_2 - P_1)(V_3 + V_2 - 2V_1)}{2Q_1}$$

$$b) \eta = \frac{(P_2 - P_1)(V_2 + V_1 - 2V_3)}{2Q_1}$$

$$c) \eta = 1 - \frac{(P_2 - P_1)(V_3 + V_2 - 2V_1)}{2Q_1}$$

$$d) \eta = \frac{(P_1 - P_2)(V_3 + V_2 - 2V_1)}{2Q_1}$$

$$e) \eta = 1 + \frac{(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)}{Q_1}$$

Resolução: Essa é uma questão clássica de aplicação das fórmulas que vimos anteriormente. Precisamos de calcular o trabalho. O trabalho é dado pela área do interior do ciclo. Logo, calculando a área do trapézio:

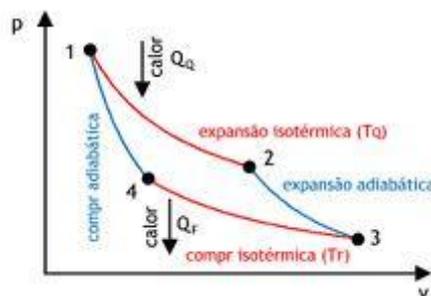
$$\tau = \frac{(P_2 - P_1)[(V_3 - V_1) + (V_2 - V_1)]}{2} = \frac{(P_2 - P_1)(V_3 + V_2 - 2V_1)}{2}$$

Assim sendo, o rendimento é:

$$\eta = \frac{\tau}{Q_1} = \frac{(P_2 - P_1)(V_3 + V_2 - 2V_1)}{2Q_1} \quad (A)$$

■

Considere uma massa gasosa confinada em um recipiente. O ciclo de Carnot é descrito por 4 transformações já vistas nas seções anteriores, observe a figura abaixo:



Ciclo de Carnot

Começa-se a partir do ponto 1. As transformações que ocorrem nesse ciclo são:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \rightarrow 2: \text{Expansão isotérmica numa temperatura } T_q \\ 2 \rightarrow 3: \text{Expansão adiabática até uma temperatura } T_f \\ 3 \rightarrow 4: \text{Compressão isotérmica numa temperatura } T_f \\ 4 \rightarrow 1: \text{Compressão adiabática voltando ao estado inicial} \end{array} \right.$$

Vamos fazer uma análise criteriosa dessas transformações e procuremos calcular o seu rendimento:

1) Para as isotérmicas:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \rightarrow 2: P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ (i)} \\ 3 \rightarrow 4: P_3 V_3 = P_4 V_4 \text{ (ii)} \end{array} \right.$$

2) Para as adiabáticas:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \rightarrow 3: P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \text{ (iii)} \\ 4 \rightarrow 1: P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma \text{ (iv)} \end{array} \right.$$

3) Multiplicando os lados esquerdos de (i), (ii), (iii), (iv) e os direitos:

$$P_1 P_2 P_3 P_4 V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = P_1 P_2 P_3 P_4 V_1^\gamma V_2 V_3^\gamma V_4 \Rightarrow (V_2 V_4)^{\gamma-1} = (V_1 V_3)^{\gamma-1} \Rightarrow$$

$$\boxed{\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}} \text{ (I)}$$

4) Vamos agora calcular o rendimento dessa máquina. Em transformações gasosas em máquinas térmicas, o calor advindo da fonte quente são equivalentes às transformações em que calor é adicionado calor ao sistema. No nosso caso, isso ocorre somente na primeira isotérmica (1 → 2). O calor nessa isotérmica é dada por:

$$Q_q = nRT_q \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \Rightarrow \frac{Q_q}{T_q} = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \text{ (v)}$$

Analogamente, o calor vindo da fonte fria é devido também a uma outra isotérmica, logo:

$$Q_f = nRT_f \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} = nR \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \text{ (vi)}$$

Utilizando o resultado (I), obtemos uma relação muito importante no ciclo de Carnot:

$$\boxed{\frac{Q_q}{T_q} = \frac{Q_f}{T_f}} \quad (II)$$

5) O rendimento da máquina de Carnot é dado por:

$$\boxed{\eta = \frac{\tau}{Q_q} \stackrel{\text{Seção anterior}}{=} \frac{Q_q - Q_f}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} \stackrel{\text{resultado II}}{=} 1 - \frac{T_f}{T_q}}$$

Perceba que o rendimento da máquina de Carnot só depende das temperaturas das fontes quente e fria.

Obs.4: O ciclo de Carnot pode também ser usado em um refrigerador térmico, e sua eficiência é definida por $e = Q_q/\tau$:

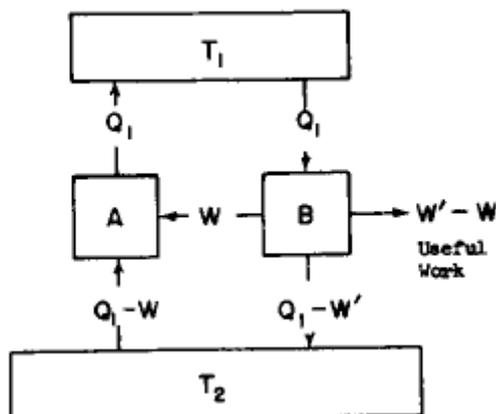
$$\boxed{e = \frac{Q_q}{\tau} = \frac{Q_q}{Q_q - Q_f} = \frac{1}{1 - \left(\frac{Q_f}{Q_q}\right)} = \frac{1}{1 - \left(\frac{T_f}{T_q}\right)} = \frac{T_q}{T_q - T_f}}$$

15. Teorema de Carnot

Carnot provou que a máquina térmica que mais rendia nas temperaturas T_q e T_f era a do seu ciclo a partir da 2ª Lei da Termodinâmica. Primeiro, observa-se que o teorema é dividido em várias partes e essas partes nos levará à conclusão que expomos acima.

a) *A máquina reversível é a que possui o maior rendimento*

Primeiramente, considere uma máquina térmica reversível representada por A, que realiza um trabalho W nessa demonstração. Agora, seja uma outra máquina B qualquer que opere nas mesmas temperaturas em que se opera a máquina A. Veja a figura abaixo:



Acoplamento de duas máquinas. O trabalho aqui é representado por W e a maior temperatura é representada por T_1 (da fonte quente)

Suponha, por absurdo, que a máquina B realize um trabalho maior que A entre essas fontes, que é o mesmo que supor que o rendimento de B é maior que o de A. A máquina B recebe da fonte T_1 um calor Q_1 e realiza um trabalho W' , assim sendo, essa fonte irá passar uma quantidade de calor $Q_1 - W'$ para a fonte T_2 , que é a fonte fria. Como nossa hipótese foi a de que $W' > W$, então podemos pegar uma parte do trabalho de B, de mesma magnitude que o trabalho de A. Esse trabalho será usada para fazer com que A funcione no seu sentido inverso. Isso é possível, pois a máquina A é uma máquina reversível!! Ao inverter a máquina A, vemos que ela absorve uma quantidade de calor $Q_1 - W$ da fonte T_2 e retorna uma quantidade de calor Q_1 à fonte T_1 . Observe que temos uma quantidade $W' - W$ de trabalho útil que sobrou e que pode ser usada como trabalho útil desse sistema de máquinas.

Observe que a máquina A no sentido original recebe Q_1 da fonte T_1 e devolve $Q_1 - W$ à fonte T_2 . Logo, no seu sentido inverso, ela deve receber $Q_1 - W$ da fonte fria e receber um trabalho W , devolvendo o calor Q_1 à fonte quente!

Ao fazermos com que uma máquina funcione a partir de uma energia cedida por outra temos o acoplamento. Vamos analisar o que esse acoplamento acima fez. Observe que a fonte quente T_1 teve o seu calor devolvido pela máquina A. Enquanto isso, realizamos um trabalho útil $W' - W$, que é justamente o calor retirado da fonte T_2 . Observe que esse calor é o retirado, pois:

$$\text{Calor retirado} = Q_1 - W - (Q_1 - W') = W' - W$$

Mas, de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica, não se pode converter integralmente o calor em trabalho, logo não é possível que o trabalho $W' > W$. Portanto, o trabalho de qualquer máquina é sempre menor do que o de uma máquina reversível e como é a mesma quantidade de calor é cedida as duas máquinas, obtemos que:

$$\eta_{\text{qualquer}} \leq \eta_{\text{reversível}}$$

b) *Todas as máquinas reversíveis possuem o mesmo rendimento*

16. Escala Absoluta Termodinâmica

Kelvin propôs uma escala de temperatura que foi baseada na máquina de Carnot. Segundo o resultado (II) na seção do ciclo de Carnot, temos que:

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

O ponto triplo da água foi tomado como sendo uma das fontes, cuja temperatura $T_T = 273,16K$. Assim, para calcularmos a que temperatura que uma fonte se encontra, basta encontrar os calores Q e Q_T e a temperatura será:

$$T = \frac{Q}{Q_T} 273,16 K$$

Essa escala não depende de nenhuma propriedade das substância termométrica, pois ela é baseada na troca de calor entre duas fontes qualquer, não importando o tipo de substância que cada fonte utiliza (por exemplo, a escala em graus Celsius depende do ponto de ebulição da água).

17. Entropia

Pelo que foi exposto no teorema de Carnot, obteve-se a seguinte relação:

$$\frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_q}{T_q}$$

Observe que para um ciclo reversível, a quantidade Q/T que o sistema recebe é a mesma quantidade que o sistema devolve para o ambiente. O nome que damos a essa relação é a de entropia. Representamos sua variação por:

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

Que nos diz que a variação de entropia em um sistema que se encontra a uma temperatura T (constante!) e recebe uma quantidade de calor Q de forma reversível é dada como acima. Por exemplo, na mudança de fase de uma substância, a entropia é dada também pela fórmula acima, onde Q é o calor recebido para a mudança se realizar e T a temperatura dessa mudança. Essa fórmula só é **válida** em sistemas em que a temperatura se mantém constante ou em transformações que a quantidade de calor é nula, no caso, transformações adiabáticas.

Obs.7: 1) A entropia também é uma **função de estado para ciclos reversíveis!** Logo a variação de entropia depende somente do estado final e inicial nestes casos!

2) O Q_{rev} é para mostrar que a entropia é definida para calores trocados de forma reversível, que o caso em que será utilizado para os cálculos nesse material, exceto em um exemplo, que veremos à frente. Mas se o sistema em análise for uma troca irreversível, então deve-se pegar um caminho reversível entre o estado inicial e o estado final, e com base nesse caminho, se calcula a variação de entropia.

Observe que numa transformação isotérmica reversível de um gás, a variação de entropia é dada exatamente pela fórmula acima. Um outro caso relevante é o caso de uma transformação adiabática reversível, em que o calor trocado é nulo, logo:

$$\Delta S_{adiabática} = 0$$

De posse dessas informações, vamos montar o gráfico para um ciclo de Carnot da forma Temperatura x Entropia. Obtemos a seguinte figura:

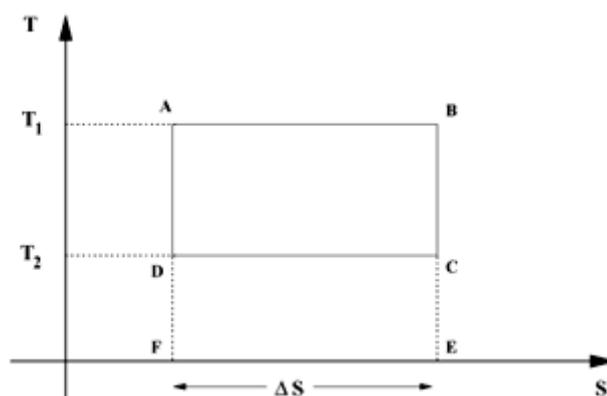


Gráfico de T x S do ciclo de Carnot

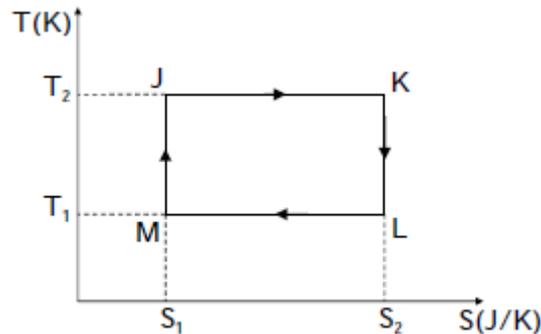
- AB: Expansão isotérmica
- BC: Expansão adiabática
- CD: Compressão isotérmica
- DA: Compressão adiabática

Esse gráfico apresenta várias propriedades:

- A área do retângulo ABCD é o trabalho útil do ciclo de Carnot;
- A área ABEF é o calor total fornecido ao ciclo de Carnot;
- A área DCEF é o calor rejeitado pelo ciclo de Carnot;
- A variação de entropia está indicada no gráfico;
- $Q_{abs} = T_1(S_E - S_F)$ e $Q_{rejeitado} = T_2(S_E - S_F)$;
- Assim, o rendimento é dado por:

$$\eta = \frac{\tau}{Q_1} = \frac{\text{Área}_{ABCD}}{\text{Área}_{ABEF}}$$

Exercício 8: (ITA - 2010) Uma máquina térmica opera segundo o ciclo JKLMJ mostrado no diagrama T-S da figura.



Pode-se afirmar que

- o processo JK corresponde a uma compressão isotérmica.
- o trabalho realizado pela máquina em um ciclo é $W = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$.
- o rendimento da máquina é dado por $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.
- durante o processo LM uma quantidade de calor $Q_{LM} = T_1(S_2 - S_1)$ é absorvida pelo sistema.
- outra máquina térmica que opere entre T_2 e T_1 poderia eventualmente possuir um rendimento maior que a desta.

Resolução: Conforme visto em teoria, o gráfico é de um ciclo de Carnot.

- Como visto em teoria, JK é uma expansão isotérmica, pois, numa expansão isotérmica, a entropia aumenta, pois $Q > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$. Logo é falsa.
- Correta, pois está de acordo com o que foi descrito na teoria.
- Errada! Pois o rendimento ia ser negativo! O certo seria $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$
- O sistema na verdade perde essa quantidade de calor para a vizinhança, logo é errada!
- Como a figura é de um ciclo de Carnot, então nenhuma outra máquina poderia ter rendimento maior que esta entre essas temperaturas! ■

A entropia pode ser entendida como uma medida de desordem do sistema. Quando a sua variação é positiva, isso indica que o sistema está aumentando a sua desordem. Caso sua variação seja negativa, ela está diminuindo a desordem do sistema.

Vamos estabelecer um ponto de referência para a entropia. Para isso, segue o enunciado da 3ª Lei da Termodinâmica:

A entropia de um cristal perfeito a zero kelvin é zero.

Com isso, agora podemos definir a entropia como sendo a diferença em relação à entropia de valor zero.

18. Alguns Resultados

- Varição Entropia de uma transformação isotérmica reversível em gases:

Como a temperatura é constante e o trabalho de uma isotérmica, como pôde ser visto anteriormente, é dado por:

$$\tau = RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Além disso, o calor numa isotérmica é igual ao trabalho, de tal forma que:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)}{T} = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

- Varição de Entropia de uma transformação isométrica em gases:

Através da ferramenta de cálculo e utilizando $C_v = \frac{R}{\gamma-1}$ (verifique!)

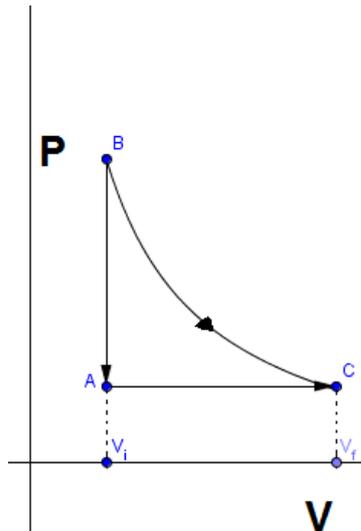
$$\Delta S = \frac{R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

- Varição de Entropia de uma transformação isobárica em gases:

Através da ferramenta de cálculo e utilizando $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$ (verifique!) e que $T_f = \frac{V_f}{V_i} T_i$

$$\Delta S = \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Obs.8: Considere um ciclo como o da figura abaixo:



Onde a transformação BC é isotérmica. Se o ciclo for reversível, então teremos a variação de entropia de acordo com os itens anteriores (onde BA é isométrica e AC é isobárica. Vamos somar as variações de entropia de um ciclo. Observe que para a transformação isobárica, vale a seguinte relação:

$$T_A = \left(\frac{V_i}{V_f}\right) T$$

Onde T_A é a temperatura no ponto A e T é a temperatura da isotérmica BC. Procedendo com a soma das entropias, teremos que:

$$\begin{aligned} \Delta S_{CB} + \Delta S_{BA} + \Delta S_{AC} &= -R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_A}{T}\right) + \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ &= -R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left[\frac{\left(\frac{V_i}{V_f}\right) T}{T}\right] + \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ &= -R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0 \end{aligned}$$

Como fora dito anteriormente, que a entropia é uma função de estado em um ciclo reversível, daí a variação nulo num ciclo completo!

19. Entropia sempre Aumenta!

Um dos mais importantes resultados é o que vamos discutir agora. Num processo qualquer, a entropia do universo sempre aumenta em um ciclo ou transformação qualquer. A entropia do universo é a soma da entropia do sistema

(que já calculamos sempre) mais a entropia do meio externo, que geralmente (para nosso caso, sempre será) um meio que possui uma temperatura constante, em símbolos:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{meio\ ext.}$$

Conforme o que foi dito:

$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

Há aqui dois casos relevantes:

- Transformação (ou ciclo) reversível:

$$\Delta S_{univ} = 0$$

- Transformação (ou ciclo) irreversível:

$$\Delta S_{univ} > 0$$

Vamos dar alguns exemplos:

Obs.9: Quando trabalhamos com questões de equilíbrios, isso acontece quando a entropia total do universo é nula, ou seja, é um processo reversível.

Exemplo 9: Um mol de gás perfeito expande-se reversivelmente e isotermicamente à temperatura $T = 300\text{ K}$ do volume inicial V_1 até o volume final $3V_1$. Calcule a variação de entropia do universo.

Resolução: Primeiramente, segundo a teoria, a variação de entropia é para ser nula. Para o gás (sistema), a variação de entropia é dada por:

$$\Delta S_{sist} = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 8,31 \ln(3) = 9,1\text{ J/K}$$

Para a fonte de calor (meio externo), que é doada uma quantidade de calor $Q = -RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$, pois é uma expansão isotérmica e se mantém à temperatura constante, sua variação de entropia é:

$$\Delta S_{meio\ ext.} = \frac{Q}{T} = -R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -9,1\text{ J/K}$$

Assim: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{meio\ ext.} = 0$, como previmos. ■

Vamos agora a um exemplo com uma transformação irreversível e bem importante, a Expansão de Joule.

Exercício 10: A expansão de Joule ou expansão livre de Joule é uma transformação na qual um gás se expande contra o vácuo. Como não tem nada que "segure" o gás, ele irá se expandir sem realização de trabalho! Além disso, o gás não troca calor com o meio, então o calor trocado também é nulo. Utilizando a primeira lei da termodinâmica, obtemos que:

$$\Delta U = Q - \tau = 0 - 0 = 0!$$

Logo, como a energia interna é função da temperatura, então a temperatura do gás se manteve constante nessa transformação.

Observe que essa transformação é irreversível, pois não há como o gás voltar para o seu estado inicial por uma sucessão de estados de equilíbrio. Vamos então por meio de um exemplo numérico calcular a variação de entropia.

Considere a expansão do problema anterior, no qual um gás vai de um volume V_1 até um volume $3V_1$, por meio da expansão de Joule. Pela *Obs. 7*, no segundo item, vimos que precisamos achar um caminho reversível para calcular a variação de entropia do sistema. Então vamos pegar uma isotérmica idêntica à do problema anterior, que já sabemos a sua variação de entropia, uma vez que a entropia é uma função de estado nos processos reversíveis. Assim:

$$\Delta S_{sist} = +9,1 J/K$$

Como não há calor trocado com o meio externo, pois o vácuo não irá trocar nada com o gás, então:

$$\Delta S_{meio ext.} = 0$$

Assim:

$$\Delta S_{univ} = +9,1 J/K > 0 \blacksquare$$

Apêndice 1 - Trabalho de uma transformação isotérmica

Como discutimos anteriormente, preferiu-se deixar como se chegar à fórmula do trabalho de uma transformação isotérmica que vai de um volume V_0 até um volume V . O trabalho infinitesimal de uma força F , ao fazer um deslocamento infinitesimal dx é dada pela fórmula:

$$d\tau = Fdx$$

Mas, para o gás, temos que essa força é dada por:

$$F = P \times A$$

Onde P é a pressão do exercida pelo gás e A a área da superfície em questão. Substituindo essa fórmula do trabalho, temos que:

$$d\tau = (PA)dx = P(Adx) = PdV$$

Onde $Adx = dV$, ou seja, uma variação infinitesimal do volume. Pensando na equação de Clapeyron, temos que a pressão pode ser escrita em função do volume:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Disso, obtemos:

$$d\tau = nRT\left(\frac{dV}{V}\right)$$

O que isso significa? Isso indica que para um movimento muito pequeno do êmbolo, o trabalho devido a esse pequeno movimento é dado pela fórmula acima. A fim de se obter o trabalho total, deve-se somar todos os trabalhos do movimento do êmbolo. A essa soma dá-se o nome de integral. Então, o trabalho é representado da seguinte forma:

$$\tau = \int_{V_0}^V nRT\left(\frac{dV}{V}\right)$$

Como nRT são constantes (transformação isotérmica), eles podem ser tirados da integral, e assim fica:

$$\tau = nRT \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$$

Se consultarmos uma tabela de integrais, temos que a integral acima é dada por:

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \textit{constante}$$

Logo, obtemos o resultado desejado:

$$\tau = nRT \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Apêndice 2 - Trabalho de uma transformação adiabática

Considere uma transformação adiabática que tem como estado inicial uma pressão P_o , volume V_o e temperatura T_o . Sabe-se que aplicando a primeira Lei da Termodinâmica para a transformação em questão, obtemos:

$$\Delta U = -\tau(i)$$

Porém, sabemos que a energia interna pode ser expressa em termos da capacidade calorífica molar na forma diferencial:

$$dU = nC_v dT$$

Mas $\frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow \frac{R+C_v}{C_v} = \gamma \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma-1}$. Portanto:

$$dU = \frac{nRdT}{\gamma - 1}$$

Ainda, pela relação de Clapeyron:

$$PV = nRT \Rightarrow d(PV) = nRdT$$

Portanto:

$$dU = \frac{d(PV)}{\gamma - 1}$$

Finalmente, variação da energia interna é obtida integrando essa expressão:

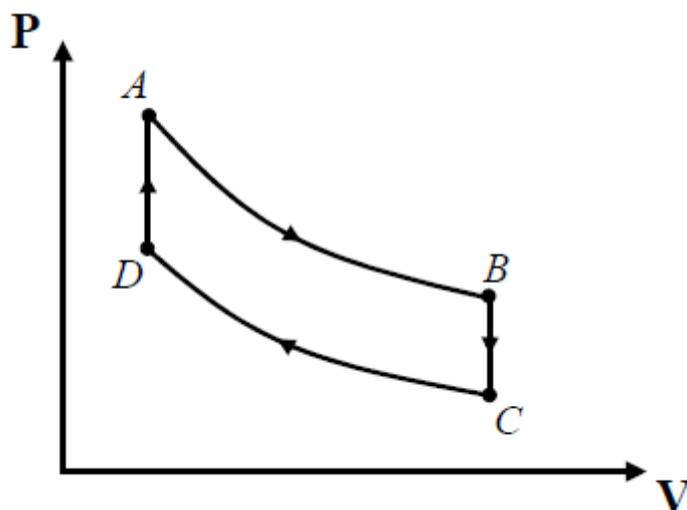
$$\Delta U = \int_{P_oV_o}^{PV} \frac{d(PV)}{\gamma - 1} = \frac{1}{\gamma - 1} \int_{P_oV_o}^{PV} d(PV) = \frac{PV - P_oV_o}{\gamma - 1}$$

De (i), obtemos:

$$\tau = \frac{P_oV_o - PV}{\gamma - 1}$$

- d) $T = \hbar c^3 / 8GMk_B$.
 e) $T = 8\pi\hbar c^3 / GMk_B$.

4) (ITA-2003) Uma certa massa de gás ideal realiza o ciclo ABCD de transformações, como mostrado no diagrama pressão x volume da figura. As curvas AB e CD são isotermas. Pode-se afirmar que



- a) o ciclo ABCD corresponde a um ciclo de Carnot.
 b) o gás converte trabalho em calor ao realizar o ciclo.
 c) nas transformações AB e CD o gás recebe calor.
 d) nas transformações AB e BC a variação da energia interna do gás é negativa.
 e) na transformação DA o gás recebe calor, cujo valor é igual à variação da energia interna.

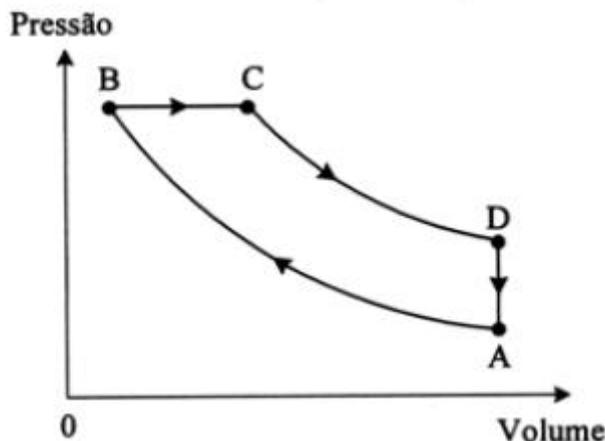
5) (ITA-1994) Aquecendo-se lentamente 2 mols de um gás perfeito ele passa do estado P_0, V_0 ao estado $3P_0, 3V_0$. Se o gráfico da pressão versus volume é uma reta, a dependência da temperatura com o volume e o trabalho realizado pelo gás nesse processo serão respectivamente:

- a) $T = \frac{P_0 V^2}{V_0 R}$; $W = 9,0V_0 P_0$
 b) $T = \frac{P_0 V^2}{2V_0 R}$; $W = 4,0V_0 P_0$
 c) $T = \frac{P_0 V^2}{2V_0 R}$; $W = 2,0V_0 P_0$
 d) $T = \frac{P_0 V_0}{R}$; $W = 2,0V_0 P_0$
 e) $T = \frac{P_0 V^2}{V_0 R}$; $W = 4,5V_0 P_0$

6) (IME -2006) O ciclo Diesel, representado na figura abaixo, corresponde ao que ocorre num motor Diesel de quatro tempos: o trecho AB representa a compressão adiabática da mistura de ar e vapor de óleo Diesel; BC representa o aquecimento à pressão constante, permitindo que o combustível injetado se inflame sem necessidade de uma centelha de ignição; CD é a expansão adiabática dos gases aquecidos movendo o pistão e DA simboliza a queda de pressão associada à exaustão dos gases da combustão.

A mistura é tratada como um gás ideal de coeficiente adiabático γ . Considerando que T_A, T_B, T_C, T_D , representam as temperaturas, respectivamente, nos pontos A, B, C, D mostre que o rendimento do ciclo Diesel é dado por:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(T_D - T_A)}{T_C - T_B}$$



7) (IME-2012-Discursiva) Em visita a uma instalação fabril, um engenheiro observa o funcionamento de uma máquina térmica que produz trabalho e opera em um ciclo termodinâmico, extraíndo energia de um reservatório térmico a 1000 K e rejeitando calor para um segundo reservatório a 600 K. Os dados de operação da máquina indicam que seu índice de desempenho é 80%. Ele afirma que é possível racionalizar a operação acoplado uma segunda máquina térmica ao reservatório de menor temperatura e fazendo com que esta rejeite calor para o ambiente, que se encontra a 300 K. Ao ser informado de que apenas 60% do calor rejeitado pela primeira máquina pode ser efetivamente aproveitado, o engenheiro argumenta que, sob estas condições, a segunda máquina pode disponibilizar uma quantidade de trabalho igual a 30% da primeira máquina. Admite-se que o índice de desempenho de segunda máquina, que também opera em um ciclo termodinâmico, é metade do da primeira máquina. Por meio de uma análise termodinâmica do problema, verifique se o valor de 30% está correto.

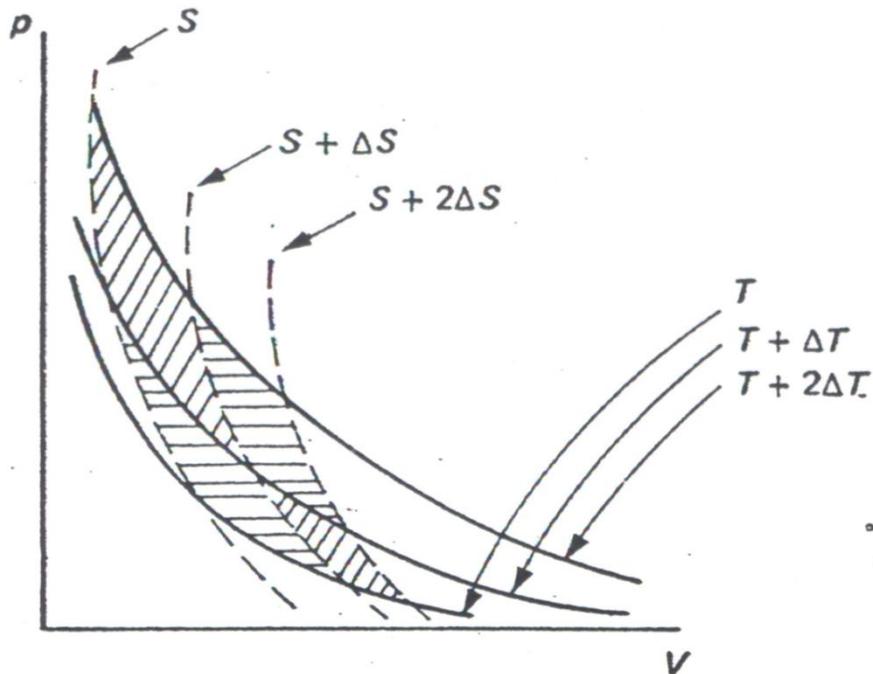
Observação:

o índice de desempenho de uma máquina térmica é a razão entre o seu rendimento real e o rendimento máximo teoricamente admissível.

8) (IME-2010) Atendendo a um edital do governo, um fabricante deseja certificar junto aos órgãos competentes uma geladeira de baixos custo e consumo. Esta geladeira apresenta um coeficiente de desempenho igual a 2 e rejeita 9/8 kW para o ambiente externo. De acordo com o fabricante, estes dados foram medidos em uma situação típica de operação, na qual o compressor da geladeira se manteve funcionando durante 1/8 do tempo a temperatura ambiente de 27 °C. O edital preconiza que, para obter a certificação, é necessário que o custo mensal de operação da geladeira seja, no máximo igual a R\$ 5,00 e que a temperatura interna do aparelho seja inferior a 8 °C. O fabricante afirma que os dois critérios são atendidos, pois o desempenho da geladeira é 1/7 do máximo possível.

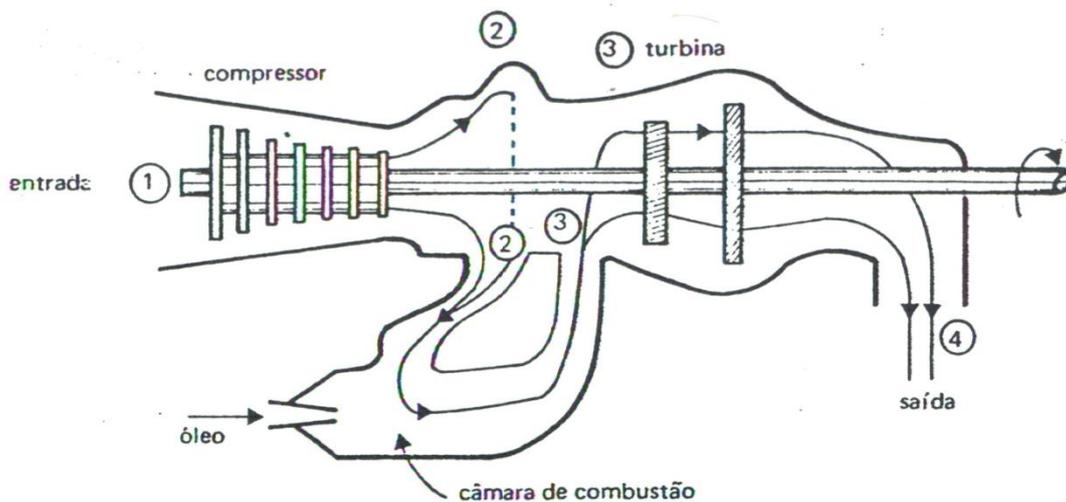
Verifique, baseado nos princípios da termodinâmica, se esta assertiva do fabricante está tecnicamente correta. Considere que a tarifa referente ao consumo de 1 kWh é R\$ 0,20.

9) No plano pV as isothermas $T, T + \Delta T, T + 2\Delta T \dots$ e as adiabáticas $S, S + \Delta S, S + 2\Delta S \dots$ formam um quadriculado mostrado na figura pelas áreas sombreadas. Mostre que todas essas áreas são iguais.



Sugestão: Não tente usar cálculo! Lembre-se sobre o que vimos sobre os ciclos de Carnot representados num gráfico de Temperatura x Entropia, o que vai simplificar bastante o problema!

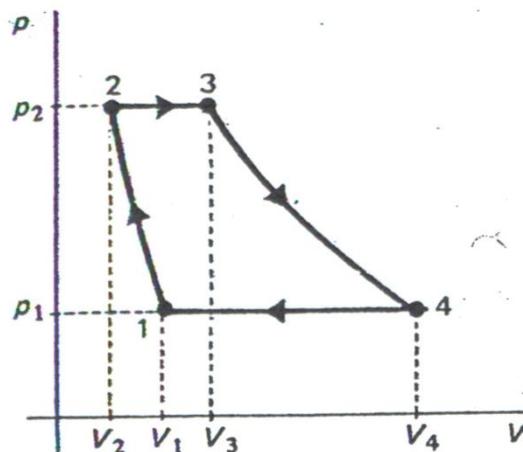
10) *Turbina a gás (ciclo de Joule-Brayton)*. O funcionamento simplificado de uma turbina a gás pode ser descrito da seguinte maneira:



- ar à pressão atmosférica P_1 e temperatura ambiente T_1 penetra na turbina (ponto 1 na figura); este ar é comprimido em condições praticamente adiabáticas por um compressor (movido pela própria turbina). O ar sai da turbina à pressão maior P_2 e temperatura T_2 .
- ao sair da turbina (ponto 2) o ar comprimido passa por uma câmara de combustão onde recebe, à pressão constante P_2 , a energia térmica produzida pela queima do óleo combustível. O ar sai da câmara (ponto 3) à mesma pressão P_2 mas à temperatura maior T_3 .
- a mistura de gases quentes que provém da câmara penetra na turbina (ponto 3) onde se expande em condições quase adiabáticas, voltando à pressão atmosférica P_1 . É nessa expansão que o gás produz a energia mecânica que será utilizada num alternador (por exemplo), e para girar o compressor. Numa turbina bem desenhada, a energia cinética dos gases na saída (ponto 4) deve ser muito pequena, e será desprezada aqui.
- os gases, agora na atmosfera, esfriam-se à pressão constante P_1 , até a temperatura ambiente T_1 .

Representando no plano pV:

- 1 → 2: compressão adiabática no compressor
- 2 → 3: aquecimento à pressão constante na câmara de combustão;
- 3 → 4: expansão adiabática na turbina;
- 4 → 1: esfriamento à pressão constante.



Considere apenas um mol de gás na realização desse ciclo. Seja γ o coeficiente de Poisson desse gás. Calcule o rendimento do ciclo (em função de T_1 , T_2 , T_3 , T_4 e também em função de P_1 , P_2 e γ). Discuta também se esse ciclo é um ciclo de Carnot.

11) Sejam X_M e X_D as frações molares correspondentes à quantidade de um gás ideal monoatômico e diatômico, respectivamente, que compõem uma mistura gasosa não reagente. Sabendo que a pressão e volume inicial da mistura são, respectivamente, P_0 e V_0 , determine a pressão P em função do volume V da mistura quando esta é submetida a uma expansão adiabática reversível. Obs.: A

fração molar de um constituinte da mistura é a razão entre o número de mols deste constituinte e o número de mols total da mistura.

Sugestão: Lembre que a pressão total é a soma das pressões parciais de cada constituinte de uma mistura gasosa.

12) Há um copo de água em contato com o ambiente, e ambos se encontram a uma temperatura T_0 .

a) Mostre, usando o conceito de entropia (e a segunda lei da termodinâmica), que não é natural ver a água do copo variar sua temperatura e resolver se manter em equilíbrio a uma temperatura diferente de T_0 .

Dicas: A variação de entropia associada à variação de temperatura de uma massa m de um corpo com calor específico c , que vai de uma temperatura T_0 até T é:

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Onde \ln é o logaritmo natural. Você pode usar também a desigualdade $\ln(1+x) < x$, para todo $x > 0$.

b) Dois corpos em contato térmico se encontram isolados do resto do universo. Eles possuem massas e calores específicos m_1, c_1 e m_2, c_2 , com os índices (1, 2) se referindo a cada corpo. Se ambos estão na mesma temperatura T_0 , mostre que não é esperado que eles troquem calor e se equilibrem (termicamente) em temperaturas diferentes.

Dica: use que $(1+x)^n \approx 1+nx$, se $x \ll 1$

Gabarito

1. A
2. a) 0,7 b) 0
3. D
4. E
5. B
- 6.
7. Não, rendimento é de 25,5%.
8. Custo 1,75 reais mais caro que o do enunciado.
9. Veja a sugestão!

10. $\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$. Não é um ciclo de Carnot, pois possui mais de uma fonte de temperatura

$$11. P = P_o \left(X_M \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{5}{3}} + X_D \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{7}{5}} \right)$$

12. a) Suponha que a água fique a uma temperatura $T = T_o + \Delta T$ em equilíbrio, onde ΔT é diferente de zero. Sabe-se que pela 2ª Lei da Termodinâmica, a entropia do universo sempre aumenta! Suponha que a vizinhança tenha cedido/absorvido uma quantidade de calor $Q = mc\Delta T$ para o sistema (lembre-se que a vizinhança possui temperatura constante!). Então teremos a variação de entropia do universo igual a:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{viz} + \Delta S_{sist} = -\frac{mc\Delta T}{T_o} + mc \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_o}\right) < 0$$

Aplicando a desigualdade $\ln(1+x) < x$. Observe que o sinal da entropia da vizinhança é negativo, pois ela cedeu/absorveu calor, tendo sinal contrário da variação de entropia do sistema! Ora, então chegamos a um absurdo, pois a entropia do universo deve sempre aumentar!

b) Então temos que supor uma troca de calor entre os componentes do sistema. Procedendo da mesma maneira que a anterior. Suponha que o corpo 1 fique a uma temperatura $T_1 = T_o + x$ e o corpo 2 fique a uma temperatura $T_2 = T_o + y$. Pela conservação da energia (calorimetria):

$$m_1 c_1 (T_o + x - T_o) + m_2 c_2 (T_o + y - T_o) = 0 \quad \therefore m_1 c_1 x = -m_2 c_2 y$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln\left(1 + \frac{x}{T_o}\right) + m_2 c_2 \ln\left(1 + \frac{y}{T_o}\right)$$

usando a igualdade da calorimetria:

$$\Delta S = m_2 c_2 \left[-\frac{y}{x} \ln\left(1 + \frac{x}{T_o}\right) + \ln\left(1 + \frac{y}{T_o}\right) \right] = m_2 c_2 \left[\ln\left(1 + \frac{x}{T_o}\right)^{-\frac{y}{x}} + \ln\left(1 + \frac{y}{T_o}\right) \right]$$

como $\left(1 + \frac{x}{T_o}\right)^{-\frac{y}{x}} \cong 1 - \frac{x}{T_o} \left(\frac{y}{x}\right) = 1 - \frac{y}{T_o}$, teremos então:

$$\Delta S \cong m_2 c_2 \left[\ln \left(1 - \frac{y}{T_o} \right) + \ln \left(1 + \frac{y}{T_o} \right) \right] = m_2 c_2 \ln \left[\left(1 + \frac{y}{T_o} \right) \left(1 - \frac{y}{T_o} \right) \right] < 0$$

independente do valor de y . Ou seja, outro absurdo!