

## Capítulo 2

# Princípio de Carnot

### 2.1 Temperatura

#### Processo isotérmico

Quando dois corpos são colocados em contato térmico, o corpo mais quente cede calor ao corpo mais frio. Enquanto as temperaturas forem diferentes, haverá um fluxo de calor entre eles. Depois de um certo tempo, as temperaturas se tornam iguais e o fluxo de calor cessa. A partir desse instante os corpos estão em equilíbrio térmico.

Uma vez que um corpo esteja em equilíbrio térmico sua temperatura não se altera mais, a menos que seja perturbado. Para verificar possíveis alterações na temperatura, lançamos mão de um instrumento composto por uma substância que possua uma propriedade termométrica, isto é, uma propriedade que varia com a temperatura. Denominamos esse instrumento termoscópio, e não termômetro, tendo em vista que ainda não introduzimos uma escala de temperatura.

Considere um gás confinado num recipiente cilíndrico cuja base permita a troca de calor e cujo tampo possa se mover livremente. Sobre o tampo colocamos uma certa quantidade de areia. Partindo de uma determinada pressão, ajustada por meio da quantidade de areia sobre o tampo, podemos fazer com que o gás passe por um processo ao longo do qual a temperatura permaneça constante, monitorando a temperatura do gás por meio do termoscópio. Colocamos o gás no estado inicial e assinalamos o valor da propriedade termométrica. Em seguida permitimos que o gás se expanda pela introdução de uma pequena quantidade de calor. Havendo

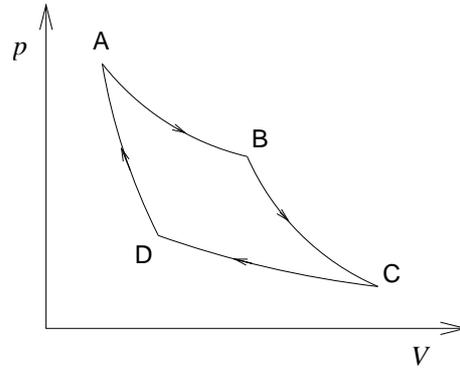
variação na temperatura, alteramos a pressão, através da retirada de areia, até que a temperatura volte a ser a mesma. Essa operação é então repetida inúmeras vezes. Se a quantidade de calor introduzida em cada estágio for suficientemente pequena, o procedimento se aproxima de um processo quase-estático realizado a temperatura constante, ou processo isotérmico. A trajetória correspondente denomina-se isoterma.

Uma outra maneira de realizar um processo isotérmico é a seguinte. É um fato experimental, que pode ser verificado pelo uso do termoscópio, que uma substância pura, como a água, mantém sua temperatura inalterada enquanto estiver em ebulição, a pressão constante. Se colocarmos o cilindro contendo o gás em contato com água em ebulição, a temperatura do gás será mantida constante. Retirando a areia do tampo em pequenas quantidades, estaremos realizando um processo isotérmico.

Os procedimentos mencionados acima permitem fazer um sistema percorrer um processo isotérmico. Entretanto, não sabemos qual a temperatura do sistema pois ainda não definimos uma escala de temperaturas. Em seguida passamos a definir uma escala de temperatura, denominada temperatura absoluta  $T$ , que nos permite a determinação da temperatura de sistemas em equilíbrio.

### Ciclo de Carnot

Suponha que um sistema, constituído por um fluido contido num recipiente, percorra um ciclo composto por duas isotermas e duas adiabáticas. Partindo de um estado A, o sistema sofre inicialmente uma expansão isotérmica até um estado B, em seguida uma expansão adiabática até um estado C, depois uma compressão isotérmica até um estado D e finalmente uma compressão adiabática de volta ao estado inicial A. Tal ciclo, mostrado na figura 2.1, é denominado ciclo de Carnot. Na expansão isotérmica, o sistema recebe uma quantidade de calor  $Q_1$  de um reservatório de calor à temperatura  $T_1$  e, na compressão isotérmica, fornece uma quantidade de calor  $Q_2$  a um reservatório de calor à temperatura  $T_2$ . O princípio de Carnot afirma que *a razão entre o trabalho realizado e o calor recebido por um sistema que opera segundo um ciclo de Carnot depende somente das temperaturas dos reservatórios*. Sendo  $W$  o trabalho realizado no ciclo de Carnot então  $W/Q_1$  só depende de  $T_1$  e  $T_2$ . Esse princípio é universal sendo, portanto, independente da substância de que é composto o sistema que percorre o ciclo.



**Figura 2.1:** Representação do ciclo de Carnot no diagrama de Clapeyron. AB é uma isoterma, BC é uma adiabática, CD é uma isoterma e DA é uma adiabática.

Pelo princípio da conservação da energia, o trabalho realizado num ciclo fechado é igual ao calor recebido menos o calor cedido,  $W = Q_1 - |Q_2|$ , de modo que  $W/Q_1 = 1 - |Q_2|/Q_1$ . Portanto, concluímos, a partir do princípio de Carnot, que a razão entre o calor cedido  $|Q_2|$  e o calor recebido  $Q_1$  depende apenas das temperaturas dos reservatórios, ou seja,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = f(T_1, T_2). \quad (2.1)$$

Se agora utilizarmos um outro sistema que percorra um ciclo de Carnot cujas isotermas correspondam às temperaturas  $T_2$  e  $T_3$ , então

$$\frac{|Q_3|}{Q'_2} = f(T_2, T_3), \quad (2.2)$$

em que  $Q'_2$  é o calor recebido e  $|Q_3|$  é o calor cedido nesse outro ciclo. Agora, convenientemente, escolhemos o segundo ciclo de tal forma que todo o calor cedido pelo primeiro sistema seja recebido pelo segundo sistema, de modo que  $Q'_2 = |Q_2|$ . Multiplicando membro a membro as equações (2.1) e (2.2) e levando em conta que  $Q'_2 = |Q_2|$ , obtemos

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = f(T_1, T_2)f(T_2, T_3). \quad (2.3)$$

Mas  $Q_1$  e  $Q_3$ , que aparecem no lado esquerdo, podem ser considerados, respectivamente, como o calor recebido e o calor cedido de um ciclo de

Carnot que opera entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_3$ . Portanto

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = f(T_1, T_3), \quad (2.4)$$

de modo que

$$f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3). \quad (2.5)$$

A função que satisfaz essa equação é da forma

$$f(T, T') = \frac{\phi(T')}{\phi(T)}, \quad (2.6)$$

da qual concluímos que

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}, \quad (2.7)$$

em que  $\phi(T)$  é uma função a ser definida mas que é independente de qual seja a substância utilizada para percorrer o ciclo.

Em seguida usamos o princípio de Carnot, na forma dada pela equação (2.7), para definir escala absoluta de temperatura. Seguindo a prescrição de Kelvin, definimos temperatura absoluta  $T$  como sendo a grandeza tal que  $\phi(T) \propto T$  ou, equivalentemente,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.8)$$

Assim, para construir uma escala absoluta de temperatura, basta atribuir um valor numérico à temperatura de um estado de referência. Qualquer outra temperatura é determinada de acordo com (2.8). Para a escala kelvin (K) é usado o ponto triplo da água como estado de referência a cuja temperatura atribuímos o valor exato

$$T_0 = 273,16 \text{ K}. \quad (2.9)$$

É importante notar que na escala kelvin a temperatura de fusão do gelo, à pressão de 1 atm, é  $T_{\text{sl}} = 273,15 \text{ K}$  e que a temperatura de ebulição da água, à mesma pressão de 1 atm, é  $T_{\text{lv}} = 373,15 \text{ K}$ .

A escala Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) de temperatura  $\theta$  é definida por

$$\theta = T - 273,15 \text{ } ^{\circ}\text{C}, \quad (2.10)$$

em que  $T$  é dado em kelvins. Nessa escala, a temperatura do ponto triplo da água vale  $\theta_0 = 0,01 \text{ } ^{\circ}\text{C}$ , enquanto as temperaturas de fusão do gelo e de ebulição da água, à pressão de 1 atm, valem  $\theta_{\text{sl}} = 0 \text{ } ^{\circ}\text{C}$  e  $\theta_{\text{lv}} = 100 \text{ } ^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

## 2.2 Entropia

### Definição de entropia

A definição de temperatura nos permite determinar a temperatura de um gás para quaisquer valores da pressão  $p$  e do volume  $V$  do gás. Assim, a cada ponto do diagrama de Clapeyron está associada uma temperatura. Os pontos que possuem a mesma temperatura constituem uma isoterma. As isotermas formam um conjunto de curvas que nunca se cruzam, como pode ser visto na figura 2.2.

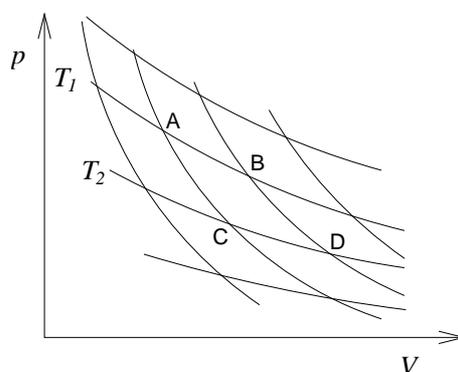
Podemos traçar também, sobre o mesmo diagrama de Clapeyron, curvas adiabáticas correspondentes ao mesmo gás. Para construir uma adiabática, confinamos o gás num recipiente cilíndrico de paredes adiabáticas e elevamos lentamente o tampo do cilindro, medindo ao mesmo tempo o volume e a pressão. Repetindo esse procedimento várias vezes, obtemos diversas adiabáticas. As adiabáticas formam um conjunto de curvas que também não se cruzam, como pode ser visto na figura 2.2.

Assim como existe uma grandeza termodinâmica associada às isotermas, que é a temperatura, já definida, associamos também às adiabáticas uma grandeza termodinâmica. Essa grandeza deve ser invariante ao longo de uma adiabática, mas isso não é suficiente para estabelecer seu valor para cada adiabática. Para definir essa grandeza, denominada entropia, procedemos como segue.

Considere duas adiabáticas quaisquer construídas da maneira apresentada acima. Considere um ponto A sobre a primeira adiabática e um ponto B sobre a segunda adiabática tal que A e B estejam numa mesma isoterma, correspondente a uma temperatura  $T_1$ , como mostrado na figura 2.2. Sendo  $S_A$  a entropia da primeira adiabática, então a entropia  $S_B$  da segunda adiabática será definida por

$$S_B = S_A + \frac{Q_1}{T_1}, \quad (2.11)$$

em que  $Q_1$  é a quantidade de calor recebido pelo sistema de A a B ao longo da isoterma  $T_1$ . Suponha que outro par de pontos C e D sejam escolhidos sobre as duas adiabáticas, C sobre a primeira adiabática e D sobre a segunda, mas que estejam sobre uma outra isoterma, correspondente a uma temperatura  $T_2$ , como mostrado na figura 2.2. Pela mesma definição



**Figura 2.2:** Conjunto de isothermas e adiabáticas no diagrama de Clapeyron. As curvas AB e CD são isothermas correspondentes às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente. As curvas AC e BD são adiabáticas.

devemos ter também

$$S_B = S_A + \frac{Q_2}{T_2}, \quad (2.12)$$

em que  $Q_2$  é a quantidade de calor recebido pelo sistema de C a D ao longo da isoterma  $T_2$ . À primeira vista, as expressões (2.11) e (2.12) parecem ser inconsistentes. Mas, pelo princípio de Carnot  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$  de modo que (2.11) e (2.12) são de fato compatíveis e a entropia da segunda adiabática se torna independente da escolha das isothermas.

Assim, tomando uma adiabática como referência para a entropia, todas as outras adiabáticas estarão associadas a um valor bem definido da entropia. A cada ponto do diagrama de Clapeyron está associado um determinado valor da entropia. Como as adiabáticas ligam pontos com o mesmo valor da entropia, elas são também denominadas isentrópicas. Os processos quase-estáticos adiabáticos podem equivalentemente ser chamados de processos isentrópicos.

### Integral de Clausius

Em seguida vamos mostrar que a diferença de entropia entre dois pontos quaisquer A e B do diagrama de Clapeyron é dada pela integral de Clausius

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T}, \quad (2.13)$$

a qual se estende sobre *qualquer caminho* que ligue os pontos A e B. Essa integral deve ser entendida da seguinte maneira. O caminho escolhido entre A e B é particionado num certo número de trechos. Para cada trecho, determinamos a razão  $Q_i/T_i$  entre o calor trocado e a temperatura em que o sistema se encontra ao longo do trecho. Entretanto, como o trecho considerado não é necessariamente uma isoterma, a temperatura pode variar ao longo do trecho. Evitamos a ambiguidade definindo  $T_i$  como a temperatura em que o sistema se encontra no início do trecho. Assim, calculamos a soma

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (2.14)$$

sobre todos os trechos do caminho. A integral em (2.13) deve ser entendida, então, como o limite dessa soma quando o número de trechos cresce sem limites.

Vamos demonstrar agora que o somatório em (2.14) é um aproximante para a diferença de entropia  $S_B - S_A$ , enquanto o número de trechos for finito, mas que se torna exata no limite em que o número de trechos se torna infinito. Para isso, escolhemos uma trajetória lisa e monotônica decrescente. Nos pontos extremos de cada trecho, traçamos curvas adiabáticas. Focalizamos em seguida num trecho qualquer entre duas adiabáticas consecutivas, como aquele mostrado na figura 2.3. O ponto inicial do trecho é I e o ponto final é F. As curvas IG e HF são as duas adiabáticas e GH é uma isoterma construída de tal forma que o trabalho  $W_{IGHF}$  realizado pelo sistema no caminho IGHF é igual ao trabalho  $W_{IF}$  no caminho IF. Assim sendo, o calor  $Q_{IGHF}$  recebido pelo sistema ao longo do caminho IGHF é igual ao calor  $Q_{IF}$  recebido ao longo do trecho IF. De fato, a partir da diferença de energia entre os estados F e I,

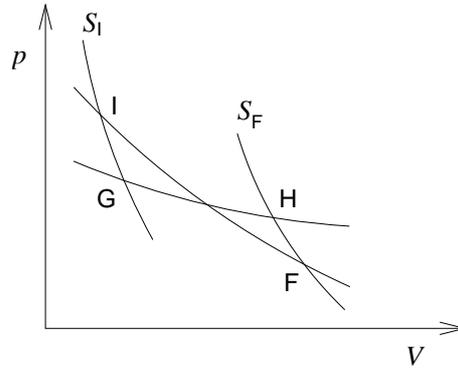
$$U_F - U_I = Q_{IF} - W_{IF} = Q_{IGHF} - W_{IGHF}, \quad (2.15)$$

calculada pelos caminhos IF e IGHF, concluímos que  $Q_{IGHF} = Q_{IF}$ , pois  $W_{IF} = W_{IGHF}$ . Mas  $Q_{IGHF} = Q_{GH}$ , pois IG e HF são adiabáticas, de modo que

$$Q_{GH} = Q_{IF}. \quad (2.16)$$

Pela definição de entropia, vemos que a diferença  $S_F - S_I$  entre os pontos F e I é dada por

$$S_F - S_I = \frac{Q_{GH}}{T_G}, \quad (2.17)$$



**Figura 2.3:** A curva IF é um trecho de uma trajetória no diagrama de Clapeyron. As curvas IG e HF são adiabáticas correspondentes às entropias  $S_I$  e  $S_F$ , respectivamente. A curva GH é uma isoterma construída de modo que os trabalhos realizados ao longo dos trajetos IGHF e IF são iguais.

em que  $T_G$  é a temperatura correspondente à isoterma GH. Logo

$$S_F - S_I = \frac{Q_{IF}}{T_G}. \quad (2.18)$$

Assim a diferença de entropia  $S_B - S_A$  será

$$S_B - S_A = \sum_i (S_F^i - S_I^i) = \sum_i \frac{Q_{IF}^i}{T_G^i}. \quad (2.19)$$

em que a soma é feita sobre todos os trechos e o índice  $i$  indica que as grandezas referem-se ao  $i$ -ésimo trecho. Por construção, a expressão (2.19) é exata, mesmo para um número finito de trechos. Porém, ela não se identifica com (2.14) porque  $T_G^i$  e  $T_i$  não são idênticos, embora  $Q_{IF}^i = Q_i$ . Entretanto, no limite em que o número de trechos cresce indefinidamente e o tamanho dos trechos diminui,  $T_G^i$  se aproxima de  $T_1^i = T_i$ , os dois somatórios se tornam iguais nesse limite e são identificados com a integral da expressão (2.13).

### Conservação da energia em forma diferencial

De acordo com (2.18), o calor introduzido ao longo do trecho IF está relacionado com a diferença de entropia entre os pontos extremos do trecho

por

$$Q_{\text{IF}} = T_{\text{G}}(S_{\text{F}} - S_{\text{I}}). \quad (2.20)$$

O calor total  $Q$  introduzido ao longo de toda a trajetória é portanto dado por

$$Q = \sum_i Q_{\text{IF}}^i = \sum_i T_{\text{G}}^i(S_{\text{F}}^i - S_{\text{I}}^i), \quad (2.21)$$

em que a soma é feita sobre todos os trechos da trajetória. No limite em que o número de trechos cresce indefinidamente, o somatório se torna a integral

$$Q = \int T dS, \quad (2.22)$$

que se estende ao longo do caminho escolhido entre A e B. Essa equação nos diz que o calor trocado ao longo de um processo se identifica com a área sob a trajetória correspondente no diagrama  $T$ - $S$ .

Utilizando (2.22) e (1.3), então o princípio da conservação da energia pode ser escrito na forma integral

$$\Delta U = \int T dS - \int p dV, \quad (2.23)$$

em que  $\Delta U$  é a diferença de energia interna entre os pontos A e B, sobre o diagrama  $S$ - $V$ , e as integrais se estendem sobre qualquer caminho que ligue esses dois pontos. Equivalentemente,

$$dU = T dS - p dV, \quad (2.24)$$

que é a equação da conservação da energia em forma diferencial. Dessa equação, obtemos

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (2.25)$$

em que as derivadas devem ser efetuadas mantendo constante a variável que aparece como índice.

## 2.3 Gás ideal

### Equação de estado

Todos os gases a densidades suficientemente baixas se comportam de maneira semelhante, independentemente do tipo de moléculas de que são compostos. Esse comportamento é chamado de comportamento ideal e o gás é

denominado gás ideal. Portanto, gás ideal deve ser entendido como uma forma abreviada para um gás no regime de baixas densidades.

Se mantivermos a temperatura constante, a pressão do gás ideal será inversamente proporcional ao volume do gás, isto é,

$$p = \frac{A}{V}, \quad (2.26)$$

que é a lei de Boyle. Experimentalmente verifica-se que a constante  $A$  é proporcional à temperatura, o que constitui a lei de Gay-Lussac, de modo que escrevemos

$$p = \frac{BT}{V}. \quad (2.27)$$

A energia interna  $U$  de um gás que segue a lei (2.27) é independente do volume, dependendo apenas da temperatura. Essa independência com o volume foi demonstrado experimentalmente por Joule por meio da expansão livre de um gás ideal. Em muitos casos a energia é linear com a temperatura, de modo que

$$U = CT, \quad (2.28)$$

em que colocamos arbitrariamente  $U = 0$  para  $T = 0$ . Se outro comportamento da energia interna de um gás ideal não for declarado explicitamente, isso significa que estaremos admitindo o comportamento dado por (2.28).

Para demonstrar que  $U$  depende apenas da temperatura, utilizamos a equação (2.24) na forma.

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \quad (2.29)$$

Como  $S$  é uma função de estado, então  $dS$  é um diferencial exato e, portanto,

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right). \quad (2.30)$$

O lado direito dessa equação se anula, pois  $p/T = B/V$  depende de  $V$  mas não de  $U$ . Portanto,  $1/T$  não depende de  $V$  mas apenas de  $U$  ou, em outros termos,  $U$  depende de  $T$  mas não de  $V$ .

Em seguida, vamos examinar as consequências de supor que  $U$  dependa apenas da temperatura. Isso equivale a dizer que o lado esquerdo da equação (2.30) se anula. Portanto,  $p/T$  depende apenas de  $V$  mas não de  $U$ . A equação de estado (2.27) é pois compatível com esse resultado embora não seja a equação mais geral possível.

### Hipótese de Avogadro

Considere dois recipientes de volumes distintos que encerram quantidades diferentes de gases idênticos sob a mesma temperatura e pressão. Tendo em vista que as condições são as mesmas, então a razão entre os números de moléculas nos recipientes deve ser igual a razão entre os volumes. Em outros termos, o número de moléculas deve ser proporcional ao volume. Tendo em vista que, a partir da equação (2.27),  $B$  é proporcional ao volume, para  $T$  e  $p$  fixos, então concluímos que  $B$  é proporcional ao número de moléculas. Utilizando o padrão para o número de moléculas denominado mol, podemos escrever  $B = NR$  em que  $N$  é o número de moles e  $R$  é a constante de proporcionalidade. Portanto, para o gás em consideração, vale

$$p = \frac{NRT}{V}. \quad (2.31)$$

Até agora  $R$  é uma constante que em princípio deveria ser diferente para cada tipo de gás ideal. Entretanto, a hipótese de Avogadro implica que a constante  $R$  deve ser universal, isto é, deve ser a mesma para qualquer gás a baixas densidades. De fato, a hipótese de Avogadro afirma que volumes iguais de gases ideais distintos submetidos à mesma temperatura e pressão contêm o mesmo número de moléculas. Essa hipótese implica que a razão  $NT/pV$  deve ser a mesma para qualquer gás ideal. Mas, de acordo com a equação (2.31), essa razão é a constante  $R$  que, portanto, deve ser universal. Ela é denominada constante universal dos gases e vale

$$R = 8,314510 \quad \text{J/mol K}. \quad (2.32)$$

Sob condições normais de temperatura e pressão, isto é, sob a pressão de uma atmosfera (101325 Pa) e temperatura de 0 °C, um mol de um gás ocupa um volume igual a 22,41410 dm<sup>3</sup>.

Um argumento análogo ao utilizado acima nos leva a concluir que a constante  $C$  que aparece na equação (2.28) também é proporcional ao número de moles, de modo que

$$U = NcT. \quad (2.33)$$

Entretanto, a constante  $c$  não é universal. Para um gás monoatômico  $c = (3/2)R$ , para um gás diatômico  $c = (5/2)R$ .

Uma forma alternativa de apresentar a energia interna de gases ideais que obedecem (2.33) é

$$U = \frac{c}{R}pV, \quad (2.34)$$

que se obtém das equações (2.31) e (2.33).

### Adiabática

Para determinar a equação de uma adiabática, ou isentrópica, no diagrama de Clapeyron, começamos por calcular o diferencial  $dU$  a partir da equação (2.34),

$$dU = \frac{c}{R}(pdV + Vdp). \quad (2.35)$$

Substituindo (2.35) na equação (2.29) obtemos

$$dS = \frac{c+R}{RT}pdV + \frac{c}{RT}Vdp, \quad (2.36)$$

ou ainda

$$dS = \frac{c}{RT}(\gamma pdV + Vdp), \quad (2.37)$$

em que a constante  $\gamma$  é definida por

$$\gamma = \frac{c+R}{c}. \quad (2.38)$$

Ao longo de uma adiabática, ou isentrópica,  $S$  é constante, de modo que

$$\gamma pdV + Vdp = 0. \quad (2.39)$$

Integrando essa equação diferencial, obtemos

$$pV^\gamma = \text{const.}, \quad (2.40)$$

que dá a dependência de  $p$  com  $V$  ao longo da adiabática de um gás ideal. A constante  $\gamma$  varia de um gás para outro. Para um gás monoatômico,  $\gamma = 5/3$  pois  $c = (3/2)R$  e para um gás diatômico,  $\gamma = 7/5$  pois  $c = (5/2)R$ .

### Entropia

Para determinar a entropia de um gás ideal correspondente a um ponto qualquer do diagrama de Clapeyron, utilizamos a equação de estado (2.31) para eliminar  $T$  na equação (2.37). Obtemos então a seguinte equação

$$dS = Nc\left(\frac{\gamma}{V}dV + \frac{1}{p}dp\right). \quad (2.41)$$

Integrando essa equação ao longo de um caminho formado por uma isobárica e por uma isocórica, a partir de um ponto de referência  $O = (V_0, p_0)$ , encontramos

$$S - S_0 = Nc\gamma \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV + Nc \int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp, \quad (2.42)$$

ou seja

$$S = S_0 + Nc\gamma \ln \frac{V}{V_0} + Nc \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.43)$$

em que  $S_0$  é a entropia do ponto de referência. Mas  $V_0 = Nv_0$  e  $S_0 = Ns_0$  são proporcionais ao número de moles  $N$  de modo que

$$S = Ns_0 + Nc\gamma \ln \frac{V}{Nv_0} + Nc \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.44)$$

equação que dá a entropia do gás ideal como função do volume, da pressão e do número de moles.

## 2.4 Processos cíclicos

### Máquinas térmicas

Considere um sistema composto por um fluido confinado num recipiente cilíndrico e suponha que inicialmente ele esteja num determinado estado. O fluido sofre um processo e volta ao seu estado inicial. Suponha que o processo cíclico seja tal que ao voltar ao estado inicial ele realize um certo trabalho  $W > 0$ . No diagrama de Clapeyron, esse trabalho corresponde à área da região interna ao ciclo. Como o fluido volta ao estado inicial, a variação da energia interna é nula, de modo que o trabalho realizado é igual ao calor total  $Q$ . Esse calor total é composto pelo calor  $Q_R$  efetivamente recebido pelo gás e pelo calor  $Q_C$  cedido pelo gás, ou seja,  $Q = Q_R + Q_C$ . Mas  $Q_R > 0$  e  $Q_C < 0$ , de modo que  $Q = Q_R - |Q_C|$ . Portanto

$$W = Q_R - |Q_C|. \quad (2.45)$$

Sendo  $W > 0$ , o calor recebido pelo sistema é maior do que o calor cedido. Portanto, nesse caso, podemos dizer que parte do calor recebido pelo sistema se transforma em trabalho e a outra parte é cedida ao exterior. Uma máquina térmica funciona dessa maneira, convertendo calor em trabalho útil.

Como nem todo calor efetivamente recebido pelo sistema se transforma em trabalho, é importante saber qual a fração  $\eta$  dele que se transforma em trabalho. Essa fração é chamada de eficiência da máquina térmica e é definida por

$$\eta = \frac{W}{Q_R}, \quad (2.46)$$

ou ainda por

$$\eta = \frac{Q_R - |Q_C|}{Q_R} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_R}. \quad (2.47)$$

Em geral a eficiência é distinta para processos distintos e depende da substância que percorre o processo cíclico.

A máquina térmica mais simples é aquela que opera segundo um ciclo de Carnot. Como vimos, o ciclo de Carnot é composto por quatro etapas: a) uma expansão isotérmica, realizada à temperatura  $T_1$ , na qual o sistema recebe um calor  $Q_1 > 0$ ; b) uma expansão adiabática; c) uma compressão isotérmica, realizada à temperatura  $T_2$ , na qual o sistema cede um calor  $Q_2 < 0$ ; e d) uma compressão adiabática. O sistema volta ao estado inicial, de modo que o trabalho realizado  $W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ . A temperatura  $T_1$  é maior do que  $T_2$ . Assim, nesse ciclo, o sistema recebe uma quantidade de calor  $Q_1$  de uma fonte de calor à temperatura mais alta e cede uma quantidade de calor menor à um sorvedouro de calor à temperatura mais baixa.

De acordo com o princípio de Carnot, a razão  $|Q_2|/Q_1 = T_2/T_1$  independe da substância que percorre o ciclo de Carnot. Logo a eficiência é

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2.48)$$

que é independente da substância e só depende das temperaturas da fonte e do sorvedouro de calor.

### Ciclo de Otto

Vamos examinar uma máquina que opera com gás ideal num ciclo denominado ciclo de Otto. Esse consiste de quatro processos: a) uma compressão isocórica de A até B, b) uma expansão adiabática de B para C, c) uma descompressão isocórica de C para D, e d) uma contração adiabática de D até o ponto inicial A. Nos cálculos abaixo utilizaremos a equação para a energia interna de um gás ideal na forma dada pela equação (2.34).

No primeiro trecho o gás recebe uma quantidade de calor  $Q_{AB}$ . Como o gás não realiza trabalho, então o calor é igual à variação da energia interna, ou seja,

$$Q_{AB} = U_B - U_A = \frac{c}{R} p_B V_B - \frac{c}{R} p_A V_A. \quad (2.49)$$

No segundo trecho o gás realiza um trabalho  $W_{BC}$ . Como não há troca de calor, então o trabalho é igual ao decréscimo na energia, ou seja,

$$W_{BC} = U_B - U_C = \frac{c}{R} p_B V_B - \frac{c}{R} p_C V_C. \quad (2.50)$$

No terceiro trecho não há trabalho realizado, de modo que o calor nesse trecho é dado por

$$Q_{CD} = U_D - U_C = \frac{c}{R} p_D V_D - \frac{c}{R} p_C V_C. \quad (2.51)$$

Finalmente no último trecho não há calor trocado, de modo que o trabalho é

$$W_{DA} = U_D - U_A = \frac{c}{R} p_D V_D - \frac{c}{R} p_A V_A. \quad (2.52)$$

O rendimento será pois

$$\eta = \frac{W_{BC} + W_{DA}}{Q_{AB}} = \frac{p_B V_B - p_C V_C + p_D V_D - p_A V_A}{p_B V_B - p_A V_A}, \quad (2.53)$$

ou

$$\eta = 1 - \frac{p_C V_C - p_D V_D}{p_B V_B - p_A V_A}. \quad (2.54)$$

Lembrando que  $V_B = V_A$  e  $V_D = V_C$  então

$$\eta = 1 - \frac{V_C p_C - p_D}{V_A p_B - p_A}. \quad (2.55)$$

Agora, estando os pontos A e D sobre a mesma adiabática então  $p_A V_A^\gamma = p_D V_D^\gamma$ . Da mesma maneira estando B e C sobre a mesma adiabática então  $p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$ . Lembrando que  $V_B = V_A$  e  $V_D = V_C$  e combinando as duas relações obtemos

$$\frac{p_D}{p_A} = \frac{p_C}{p_B} = \left( \frac{V_A}{V_C} \right)^\gamma. \quad (2.56)$$

Usando essas relações obtemos

$$\eta = 1 - \frac{V_C p_C}{V_A p_B} = 1 - \left( \frac{V_A}{V_C} \right)^{\gamma-1}. \quad (2.57)$$

## Refrigeradores

Se fizermos uma máquina térmica funcionar em sentido reverso, então estaremos criando um refrigerador. Para melhor entendimento, vamos examinar um ciclo de Carnot operado em sentido contrário. Partimos de um estado correspondente à uma temperatura  $T_1$ . Primeiro efetuamos uma expansão adiabática no qual o sistema se resfria até atingir uma temperatura  $T_2$  menor do que  $T_1$ . Em seguida percorremos a isoterma à temperatura  $T_2$  ao fim da qual o sistema terá recebido um calor  $Q_2 > 0$ . Depois o sistema é comprimido adiabaticamente até atingir a temperatura  $T_1$ . Finalmente, ele é comprimido isotermicamente até o ponto inicial. Nessa última etapa ele cede um calor  $Q_1 < 0$ . O Trabalho total  $W$  é negativo, o que significa que o sistema na verdade consome trabalho.

Como a variação total de energia é nula, então  $W = Q_1 + Q_2$ , que pode ser escrito como

$$|W| = |Q_1| - Q_2, \quad (2.58)$$

de modo que o calor cedido é maior do que o calor recebido. O importante no entanto é que o sistema retira uma certa quantidade de calor de um corpo a uma temperatura mais baixa e rejeita uma quantidade maior de calor a um corpo a uma temperatura mais alta.

O propósito do refrigerador é retirar a maior quantidade possível de calor para um dado consumo de trabalho. É conveniente portanto definir um coeficiente de desempenho  $\omega$  do refrigerador por

$$\omega = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}, \quad (2.59)$$

em que  $Q_2$  é o calor extraído do corpo frio e  $W$  o trabalho consumido. Note que  $Q_2$  pode ser maior do que  $|W|$ . Levando em conta que para o ciclo de Carnot  $|Q_1|/Q_2 = T_1/T_2$  então o coeficiente de desempenho para esse ciclo é

$$\omega = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (2.60)$$

Paradoxalmente um refrigerador pode funcionar também como um aquecedor muito eficiente pois o calor  $Q_1$  rejeitado para o corpo a temperatura mais alta pode ser muito grande. Ele é pelo menos maior do que o trabalho consumido.

## Exercícios

1. Determine o trabalho realizado, o calor absorvido, a variação da energia e a variação da entropia de um gás ideal nos seguintes processos. (a) Expansão isotérmica a uma temperatura  $T$  entre dois estados de volumes  $V_1$  e  $V_2$ . (b) Expansão adiabática de um estado de volume  $V_1$  e pressão  $p_1$  até um estado de volume  $V_2$ . (c) Expansão isobárica a uma pressão  $p$  entre dois estados de volumes  $V_1$  e  $V_2$ . (d) Compressão isocórica a um volume  $V$  entre dois estados de pressões  $p_1$  e  $p_2$ .
2. Um gás ideal passa de um estado inicial A cuja pressão é  $p_0$  e o volume é  $V_0$  para um estado final B cuja pressão é  $2p_0$  e o volume é  $2V_0$ , através de dois processos diferentes compostos por: a) expansão isotérmica até um ponto C seguido de aumento isocórico da pressão, b) uma compressão isotérmica até um ponto D e posterior expansão isobárica. Represente os dois processos no diagrama de Clapeyron. Ache o volume e a pressão do ponto C e do ponto D. Para cada processo, calcule para cada parte o trabalho realizado, o calor absorvido e a variação da energia interna.
3. Um gás ideal percorre um ciclo de Carnot formado por a) uma expansão isotérmica (AB) a uma temperatura  $T_1$ , b) uma expansão adiabática (BC), c) uma compressão isotérmica (CD) a uma temperatura  $T_2$  e d) uma compressão adiabática (DA). Mostre que os volumes e as pressões dos quatro estados A, B, C e D, satisfazem as relações  $V_C/V_D = V_B/V_A$  e  $p_C/p_D = p_B/p_A$ . Calcule o trabalho realizado e o calor trocado em cada trecho do ciclo. Mostre explicitamente que o rendimento é dado por  $\eta = 1 - T_2/T_1$ .
4. Um gás ideal sofre um processo cíclico formado por uma isobárica (AB), uma isocórica (BC) e uma isotérmica (CA). Esboce no diagrama de Clapeyron os possíveis ciclos. Determine a eficiência de um motor que funcione de acordo com o ciclo tal que a temperatura  $T_B$  do ponto B é maior do que a temperatura  $T_A$  do ponto A,  $T_B > T_A$ .
5. Determine a eficiência de uma máquina térmica que opera com um gás ideal de acordo com o ciclo Brayton-Joule composto por duas adiabáticas e duas isobáricas. Esboce o ciclo no diagrama de Clapeyron.
6. Determine a eficiência de uma máquina térmica que opera com um gás ideal de acordo com o ciclo Diesel composto por a) uma expansão isobárica, b) uma expansão adiabática, c) uma descompressão isocórica e d) uma compressão adiabática. Esboce o ciclo no diagrama de Clapeyron.

7. Um gás ideal sofre a transformação cíclica ABCA composta por um processo isocórico (AB), um adiabático (BC) e um isobárico (CA). Represente o ciclo no diagrama de Clapeyron sabendo-se que a temperatura  $T_B$  do ponto B é maior do que a temperatura  $T_A$  do ponto A,  $T_B > T_A$ . Mostre que a temperatura  $T_C$  do ponto C está relacionada com  $T_A$  e  $T_B$  por

$$T_C^\gamma = T_B T_A^{\gamma-1}.$$

Determine o calor trocado, o trabalho realizado, a variação de energia interna em cada um dos processos bem como a eficiência de uma máquina que segue esse ciclo. Dê as respostas em termos das temperaturas dos três pontos.

8. Um gás ideal sofre uma expansão livre passando de um volume  $V_0$  para um volume  $2V_0$ . Determine a variação de entropia nesse processo.

9. Considere um segmento de reta no diagrama de Clapeyron que passa pelo ponto A e que possui inclinação igual a  $-\alpha < 0$ . Suponha que um gás ideal sofra uma expansão ao longo desse segmento partindo do ponto A. Determine o calor  $Q$  recebido pelo gás como função do volume  $V$  do gás. Esboce um gráfico de  $Q$  versus  $V$ , indicando o trecho em que o calor cresce e o trecho em que ele decresce com o volume. Faça o mesmo para a entropia.

10. No diagrama de Clapeyron, considere um segmento de reta que une dois pontos A e B que se encontram sobre uma mesma curva adiabática. Os pontos A e B são tais que  $V_A < V_B$ . Um gás ideal percorre o ciclo formado pelo segmento e pela adiabática. Inicialmente, o gás se expande de A até B ao longo do segmento de reta. Em seguida, ele é comprimido adiabaticamente de volta ao ponto A. Determine a eficiência de uma máquina que opere segundo esse ciclo.

11. Demonstre que a eficiência de uma máquina térmica operando entre duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  num processo cíclico quase-estático qualquer é sempre menor do que uma que opere segundo um ciclo de Carnot entre as mesmas temperaturas. As temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  devem ser entendidas como as temperaturas máxima e mínima atingidas pela substância que sofre o ciclo. Sugestão: trace o ciclo num diagrama  $T$ - $S$  e o compare com o ciclo de Carnot. Lembrar que nesse diagrama o calor trocado ao longo de uma trajetória se identifica com a área sob a trajetória.