

# 14

## Segunda Lei da Termodinâmica

A Segunda Lei da Termodinâmica é uma lei básica da Natureza que grandemente influencia o nosso cotidiano, e tem profundas implicações práticas e filosóficas. Veremos, na Seção 14-5, que ela pode ser obtida da Mecânica Clássica (ou da Mecânica Quântica) através de uma análise microscópica, em vez de macroscópica. Sir C. P. Snow, em seu livro "*As duas culturas*", dá um exemplo da separação cultural entre cientistas e não-cientistas que envolve a Segunda Lei da Termodinâmica. Ele observa que, tanto cientistas como não-cientistas, podem travar uma discussão sobre Shakespeare, mas se a discussão versar sobre os aspectos relevantes da Segunda Lei da Termodinâmica, apenas aqueles que são cientificamente habilitados poderiam acompanhar a discussão.

Para projetar os mais favoráveis sistemas para a utilização de combustível e a produção de energia, é necessário compreender as rígidas restrições impostas pela Segunda Lei da Termodinâmica. Estas restrições estão intimamente relacionadas com a máquina de Carnot, que discutiremos a seguir.

### 14-1 A Máquina de Carnot

Nesta Seção, aprenderemos a respeito de uma máquina que possui um rendimento teórico mais alto que o motor de combustão interna, sendo, de fato, a máquina térmica de maior rendimento possível. Ela é chamada máquina de Carnot ou ciclo de Carnot. Seu diagrama  $PV$  é mostrado na Fig. 14-1.

A máquina de Carnot utiliza um cilindro e um pistão, não existindo, contudo, válvulas e a mesma amostra de gás ou substância em operação é reutilizada em cada ciclo. A fonte de energia (que poderia ser gasolina ou óleo combustível) é utilizada para manter um reservatório de calor à temperatura  $T_1$ . Existe um segundo reservatório a uma temperatura mais baixa  $T_2$ . Como um exemplo, a máquina de Carnot poderia estar à margem de um lago, que serviria de reservatório de baixa temperatura, acerca de  $290^\circ\text{K}$ , e poder-se-ia utilizar água em ebulição como reservatório de alta temperatura. A água de cada reservatório circula, alternadamente, em volta do cilindro com gás. Com referência à Fig. 14-1, veremos que a energia  $\Delta Q_1$  é removida do reservatório de alta temperatura durante uma expansão isotérmica, e uma quantidade menor de calor,  $\Delta Q_2$ , é transferida para dentro do reservatório de baixa temperatura durante a compressão isotérmica; isto é ilustrado esquematicamente na Fig. 14-2. Observe que definimos  $\Delta Q_2$  como positivo, quando o calor é cedido ao reservatório frio.

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, a perda de calor em um ciclo ( $\Delta Q_1 - \Delta Q_2$ ) deve aparecer como energia mecânica  $\Delta W$ :

$$\Delta Q_1 - \Delta Q_2 = \Delta W.$$

O rendimento é a fração de calor extraído do reservatório quente que é transformado em energia mecânica:

$$\epsilon = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}.$$

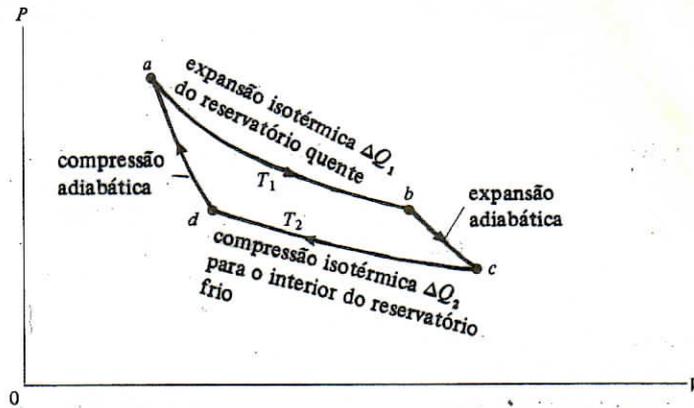


Figura 14-1. O ciclo de Carnot. Calor  $\Delta Q_1$  é extraído do reservatório  $T_1$ . O calor  $\Delta Q_2$  flui para o interior do reservatório  $T_2$ . A área no interior da curva fechada é o trabalho realizado.

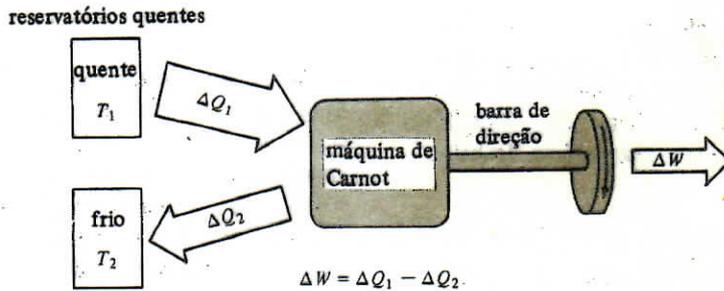


Figura 14-2. Representação esquemática de uma máquina de Carnot. As quantidades de calor e trabalho são proporcionais à largura das setas.

Usando a Eq. 13-7 obtemos, para um gás ideal,

$$\Delta Q_1 = NkT_1 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

(calor que flui do reservatório quente para dentro da máquina)

$$\Delta Q_2 = NkT_2 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

(calor que flui da máquina para o reservatório frio)

então:

$$\epsilon = 1 - \frac{T_2 \ln(V_c/V_d)}{T_1 \ln(V_b/V_a)} \quad (14-1)$$

Podemos obter estas razões entre volumes, escrevendo as equações de estado para cada uma das quatro partes do ciclo:

$$P_a V_a = P_b V_b \quad \text{expansão isotérmica}$$

$$P_b V_b^\gamma = P_c V_c^\gamma \quad \text{expansão adiabática}$$

$$P_c V_c = P_d V_d \quad \text{compressão isotérmica}$$

$$P_d V_d^\gamma = P_a V_a^\gamma \quad \text{compressão adiabática}$$

Agora multiplicamos todas as quatro equações conjuntamente para obter:

$$P_a P_b P_c P_d V_a V_b V_c V_d = P_a P_b P_c P_d V_b V_c V_d V_a$$

$$V_b^{-1} V_d^{-1} = V_c^{-1} V_a^{-1}$$

Logo:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

Substituindo na Eq. 14-1, temos:

$$\epsilon = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \quad (14-2)$$

(rendimento da máquina de Carnot).

Para uma máquina de Carnot operando entre água em ebulição e água gelada, o rendimento é dado por:

$$\epsilon = \frac{373 \text{ K} - 273 \text{ K}}{373 \text{ K}} = 0,27.$$

Para comparar com a máquina de combustão interna do Capítulo anterior, observamos que a gasolina pode aquecer o reservatório quente até a temperatura de  $\sim 2700^\circ\text{K}$ ; o ar livre ( $T_2 \sim 300^\circ\text{K}$ ) poderia ser usado como o reservatório de baixa temperatura. Então:

$$\epsilon = \frac{2700 - 300}{2700} = 0,89 \quad (14-3)$$

comparado com o máximo de 0,56 dado pela Eq. 13-15, para a máquina de combustão interna. Vemos, neste caso, que o ciclo de Carnot é 59% mais eficiente do que o ciclo de Otto. Estes rendimentos teóricos não são usualmente conseguidos na prática por causa das perdas devido ao atrito, ao escapamento de calor e à irreversibilidade. Expansões e compressões adiabáticas e isotérmicas são reversíveis apenas no limite de variações muito lentas.

## 14-2 Poluição Térmica

Veremos, na Seção 14-4, que a máquina de Carnot é a mais eficiente de todas as máquinas térmicas possíveis. Como a maioria das aparelhagens usa água em ebulição, como fonte de alta temperatura, poder-se-ia pensar que o rendimento

não poderia exceder 27%, como foi indicado no parágrafo acima. Entretanto, se a água for aquecida sob pressão, ela ferverá a uma temperatura consideravelmente mais alta. Usinas que empregam combustível fóssil utilizam pressão para superaquecer vapor a temperaturas de  $500^\circ\text{K}$  ou mais. Então, o rendimento pode ser maior que 40%. Usinas que utilizam combustível nuclear funcionam a pressões e temperaturas mais baixas, por razões de segurança; elas têm rendimento típico de  $\sim 30\%$  comparados com os  $\sim 40\%$  de rendimento das usinas que empregam combustível fóssil.

Em ambos os casos acima, a maior parte da energia fornecida pelo combustível é devolvida como calor ao reservatório de baixa temperatura. Essa energia é completamente desperdiçada e termina aquecendo parte do meio externo local, tais como uma certa quantidade de água próxima ou o ar externo (no caso de se empregarem torres de refrigeração). Usualmente, o aquecimento do meio externo local é indesejável, sendo chamado poluição térmica.

Percebemos que a calefação elétrica de casas é um desperdício de combustível. Se o combustível fosse utilizado diretamente nas casas para aquecimento, poder-se-ia obter rendimento próximo a 100%, mas a usina elétrica entrega à casa energia elétrica com  $\sim 30\%$  de rendimento, por causa da Eq. 14-2. Assim sendo, o mesmo combustível produz aproximadamente um terço do calor em uma casa que usa calefação elétrica. Entretanto, se a calefação elétrica deveria ou não ser utilizada em casas, não é uma questão que a Física possa responder sozinha, sendo uma questão para as sociedades e governos. Existe todo um conjunto de fatores, tais como a poluição do meio-ambiente e o esgotamento de recursos naturais limitados, que devem ser considerados. Assim, por exemplo, carvão pode ser mais abundante que óleo combustível ou gás natural, mas utilizar carvão diretamente em casas, poderia causar uma poluição do ar inaceitável.

## 14-3 Refrigeradores e Bombas Térmicas

### Refrigeradores

Como todas as expansões isotérmicas e adiabáticas são reversíveis, podemos fazer uma máquina

de  
ex  
em  
me  
te  
pa  
pr  
po  
Co  
val

ex  
neq  
≡  
ent  
tra  
Q'  
gra

Ent

(c)

de Carnot funcionar em sentido contrário. Por exemplo, em um ponto *a* no ciclo (Veja a Fig. 14-3), em vez de deixar o pistão se expandir isotermicamente, nós o deixamos expandir-se adiabaticamente até o ponto *b*. Então, de *b* a *c*, temos uma expansão isotérmica, a qual é seguida por uma compressão adiabática e uma isotérmica, até que o ponto *a* seja alcançado, o que completa o ciclo. Como tudo aqui é reversível, a Eq. 14-2 ainda vale:

$$\frac{\Delta W'}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta W}{\Delta W + \Delta Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

exceto que as quantidades  $\Delta Q$  e  $\Delta W$  são agora negativas. Utilizemos a seguinte notação:  $W' \equiv$  trabalho realizado sobre a máquina,  $Q_1' \equiv$  calor entregue ao reservatório quente e  $Q_2' \equiv$  calor extraído do reservatório frio. Então,  $W' = -\Delta W$ ;  $Q_1' = -\Delta Q_1$ , e  $Q_2' = -\Delta Q_2$ . Substituindo essas grandezas na equação anterior:

$$\frac{(-W')}{(-W') + (-Q_2')} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Então:

$$\frac{Q_2'}{W'} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (14-4)$$

(coeficiente de eficiência do refrigerador).

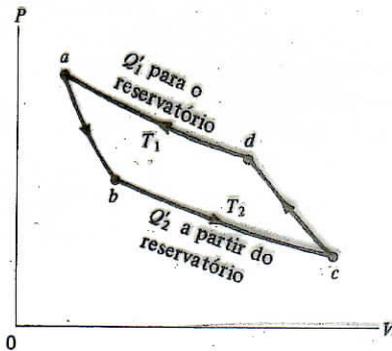


Figura 14-3. O ciclo de Carnot inverso (refrigerador). Calor  $Q_2'$  é extraído do reservatório  $T_2$ . Calor  $Q_1'$  flui para dentro do reservatório  $T_1$ .

A razão  $Q_2'/W'$  é uma grandeza importante na Engenharia de refrigeração. É o calor extraído de uma amostra fria dividido pelo trabalho mecânico utilizado para extrair essa quantidade de calor. Causa satisfação ver que esta razão, é usualmente maior que 1.

Para um refrigerador caseiro, o reservatório frio (incluindo bandeja de cubos de gelo e congelador) está a  $T_2 \approx 250^\circ\text{K}$ . O reservatório quente é o ar da sala, que está a  $T_1 \approx 310^\circ\text{K}$ . Então, a Eq. 14-3 dá:

$$\frac{Q_2'}{W'} = \frac{250}{310 - 250} = 4,17.$$

Vemos que para todo o joule de energia elétrica utilizada para fazer funcionar o compressor, 4,17 J de calor são removidos do congelador, desde que seja empregado um ciclo de Carnot eficiente.

#### Condicionadores de Ar

No caso dos condicionadores de ar, o trocador de calor é colocado para fora e todo o aposento é refrigerado. Então, a razão  $Q_2'/W'$  é chamada pelos engenheiros de razão de rendimento de energia (RRE). Infelizmente, esses mesmos engenheiros utilizam uma mistura de unidades britânicas e métricas para RRE. A convenção é:

$$\text{RRE} = \frac{dQ_2'/dt \text{ (em Btu/h)}}{dW'/dt \text{ (em W)}}$$

onde

$$1 \text{ Btu/h} = 0,293 \text{ W}.$$

A mais alta EER que pode ser conseguida para condicionadores de ar caseiros é 12 (Btu/h)/W:

$$12 \frac{\text{Btu/h}}{\text{W}} = 12 \frac{(0,293 \text{ W})}{\text{W}} = 3,5.$$

De acordo com a Eq. 14-3, seu melhor valor seria  $T_2/(T_2 - T_1)$ . Supondo uma faixa de resfriamento de  $T_1 - T_2 \approx 20 \text{ K}$ ,

$$\frac{T_2}{T_1 - T_2} \approx \frac{300 \text{ K}}{20 \text{ K}} \approx 15$$

que é bastante maior que o valor real 3,5. Isto é devido em parte ao fato que  $T_2$  dentro do condicionador de ar é consideravelmente mais baixa que a temperatura final desejada para o aposento.

### Bombas de Calor

Bomba de calor é apenas um outro nome para um refrigerador que, como vimos, é uma máquina de Carnot funcionando ao contrário. Um refrigerador bombeia calor para fora de um compartimento de refrigeração para o ar que o envolve. Uma casa poderia ser aquecida, colocando-se um refrigerador do lado de fora extraindo-se calor  $Q_2'$  do meio externo e liberando  $Q_1'$  para o meio interno. A taxa de liberação de calor é:

$$\frac{Q_1'}{W'} = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (14-4a)$$

Suponha, por exemplo, uma temperatura externa de 250°K e uma interna de 300°K; então:

$$\frac{Q_1'}{W'} = \frac{300}{300 - 250} = 6.$$

Desse modo, 5 J de calor seriam removidos do meio externo frio usando 1 J de energia mecânica para funcionar o compressor, resultando numa liberação de 6 J de calor para o ar interno. Na prática, as bombas de calor usadas para casas têm menos da metade dessa eficiência. Vemos que uma bomba de calor é um condicionador de ar ligado ao contrário em uma casa — é uma máquina térmica funcionando ao contrário, e “ligada ao contrário”. Por “ligada ao contrário”, queremos dizer que o refrigerador é ligado de modo a refrigerar o meio externo, em vez do meio interno. Uma instalação típica usada para casas é mostrada na Fig. 14-4.

O aquecimento de um prédio é usualmente conseguido pela queima de óleo combustível ou carvão, no local (com cerca de 70% de conversão de energia química em calor útil), ou por uma usina elétrica (com cerca de 30% da energia química entregue como calor no prédio). Neste sentido, uma caldeira doméstica tem um rendimento mais de duas vezes superior ao do aquecimento elétrico. Todavia, vemos que pelo uso de bombas térmicas ideais, poder-se-ia conseguir um aquecimento muito maior a partir da energia química. Como óleo



Figura 14-4. Uma bomba térmica em funcionamento, ligada a uma casa em Ithaca, N. Y.

ou carvão queimam a altas temperaturas, cerca de 85% da energia química poderia ser convertida em energia mecânica  $W'$  (Veja a Eq. 14-3), a qual poderia ser utilizada para fazer funcionar uma bomba térmica ideal para fornecer  $Q_1'$  ao prédio em questão.

Se  $T_1$  é a temperatura ambiente (300°K) e  $T_2$  é uma temperatura externa de 273°K, então a Eq. 14-4a dá:

$$\frac{Q_1'}{W'} = \frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K} - 273 \text{ K}} = 11.$$

De modo que 1 J de energia química original poderia liberar 0,85 J vezes 11, ou seja 9,4 J de calor, comparados com os presentes 0,7 J. A razão é 0,075. Analisando desta maneira, uma caldeira típica tem uma eficiência de 7 1/2%, enquanto que o aquecimento elétrico tem uma eficiência de ~3%. A Sociedade Americana de Física propôs medir eficiências de sistemas de energia desta maneira: comparando a energia ou o calor entregue, com o valor teórico do limite superior, que seria entregue supondo máquinas de Carnot ou bombas térmicas ideais. Esta nova maneira de medir eficiências é chamada eficiência pela Segunda Lei, enquanto que a maneira antiga é chamada de eficiência pela Primeira Lei.

### 14-4 A Segunda Lei da Termodinâmica

Vimos que podem ser construídas máquinas térmicas que converterão um certo  $\Delta Q$  em  $\Delta W$ . Por

que não podemos transformar o calor armazenado nos oceanos em  $\Delta W$ ? Mesmo com um rendimento de 1%, poderíamos obter  $\sim 10^{24}$  J, sendo que apenas  $10^{18}$  J são necessários para suprir por 1 ano o consumo de energia elétrica dos Estados Unidos. A radiação solar reabasteceria qualquer pequena quantidade de calor que fosse removida dos oceanos. Acontece que existe uma razão fundamental porque a enorme quantidade de energia térmica armazenada nos oceanos não pode ser utilizada. Como veremos a seguir, a Segunda Lei da Termodinâmica impede a conversão direta de calor em energia mecânica.

Começemos por listar quatro versões da Segunda Lei da Termodinâmica que são matematicamente equivalentes:

- 1 Máquinas de moto-perpétuo de segunda espécie estão proibidas.
- 2 Quando dois corpos a diferentes temperaturas são postos em contato térmico, fluirá calor do mais quente para o mais frio.
- 3 Nenhuma máquina térmica cíclica operando entre uma temperatura superior  $T_1$  e uma temperatura inferior  $T_2$ , pode ter um rendimento maior que  $(T_1 - T_2)/T_1$ .
- 4 Em um sistema isolado, a entropia não pode diminuir.

Nós vamos adiar a discussão da entropia até a Seção 14-5. Máquinas de moto-perpétuo de primeira e segunda espécies estão simbolizadas na Fig. 14-5. Uma máquina de moto-perpétuo de primeira espécie seria uma máquina que funcionasse por si mesma (está isolada do meio externo) e liberasse energia eternamente para o meio ambiente. De acordo com a Lei da Conservação da Energia, isto exigiria que uma fonte infinita de energia estivesse contida em uma caixa finita. É claro que máquinas de moto-perpétuo de primeira espécie violam diretamente a Lei de Conservação da Energia.

Contudo, máquinas de moto-perpétuo de segunda espécie não violam a Lei da Conservação da Energia, sendo, assim, mais intrigantes intelectualmente. Uma tal máquina converteria energia térmica em energia mecânica. A fonte de energia térmica esfriaria continuamente, enquanto estivesse liberando energia para o meio-ambiente. Se tais dispositivos pudessem ser projetados, poderiam ser colocados nos oceanos, que contêm  $\sim 10^{26}$  J de energia térmica e transformar esta

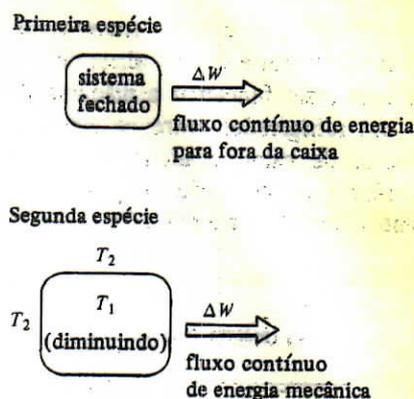


Figura 14-5. Representação esquemática de máquinas de moto-perpétuo de primeira e segunda espécies.

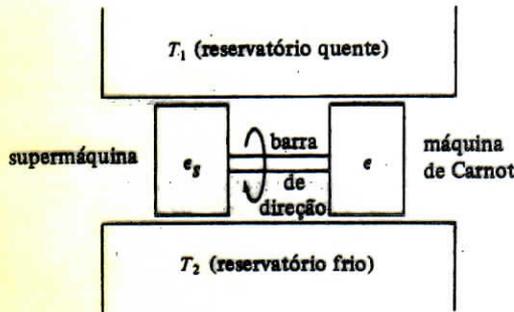
energia em energia mecânica. Isto é muito mais que toda a energia já utilizada pela Humanidade até o presente. Entretanto, a Segunda Lei da Termodinâmica afirma que é impossível transformar diretamente o movimento térmico desordenado das moléculas no movimento ordenado de uma máquina ou gerador elétrico.

Na realidade, é possível extrair alguma energia do oceano utilizando o fato que a temperatura da superfície é mais alta que a da água mais profunda. Máquinas térmicas estão sendo projetadas para funcionar ciclicamente entre os limites superior e inferior das camadas de água. Teríamos, então, uma máquina térmica operando entre duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , com rendimento máximo  $\epsilon = (T_1 - T_2)/T_1$ . O limite superior do rendimento seria  $\sim 1/30$ , já que  $T_1 - T_2$  é  $\sim 10^\circ\text{K}$ , ou menos.

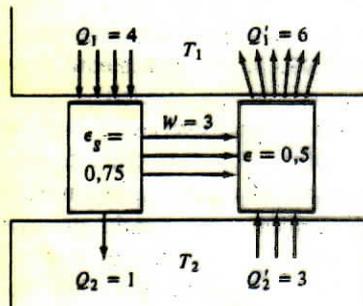
Agora que discutimos a versão 1 da Segunda Lei da Termodinâmica, gostaríamos de demonstrar que as outras três versões são logicamente equivalentes. Se a versão 2 fosse violada, calor poderia fluir de um reservatório frio para um quente e se esse calor fosse utilizado para mover uma máquina térmica, teríamos um moto-perpétuo de segunda espécie, violando, assim, a versão 1.

A seguir, demonstraremos que se houvesse uma máquina térmica cíclica mais eficiente que a máquina de Carnot, calor poderia fluir do frio para o quente; isto é, uma violação da versão 3 implica em uma violação da versão 2. Suponha que exista uma supermáquina com rendimento  $\epsilon_s > \epsilon$ , onde  $\epsilon = (T_1 - T_2)/T_1$  é o rendimento de Carnot. Se ligarmos a saída mecânica ou eixo de transmissão

da supermáquina ao eixo de transmissão de uma máquina de Carnot e então utilizarmos a supermáquina para fazer funcionar a máquina de Carnot como um refrigerador entre os mesmos dois reservatórios de calor, o efeito resultante seria a transferência de calor do reservatório frio para o quente como mostra a Fig. 14-6.



(a)



(b)

Figura 14-6. (a) Uma supermáquina com  $\epsilon_s = 0,75$  faz funcionar uma máquina de Carnot de  $\epsilon = 0,5$  em sentido contrário. (b) Aqui, 4 unidades de calor produzem potência para a supermáquina, que cede potência ao refrigerador de Carnot com 3 unidades de energia mecânica. O resultado total é transferir 2 unidades de calor de  $T_2$  para  $T_1$ .

**Exemplo 1.** Se for extraído calor  $Q_1$  do reservatório quente pela supermáquina, qual será o calor resultante transferido pelo sistema das duas máquinas, do reservatório frio para o quente?

**Resposta:** A supermáquina entregará energia mecânica  $W = \epsilon_s Q_1$  para fazer funcionar

o refrigerador de Carnot que, em troca, entrega  $Q_1' = W/\epsilon$  para o reservatório quente. O calor resultante entregue ao reservatório quente é:

$$Q_1' - Q_1 = \frac{W}{\epsilon} - Q_1 = \frac{\epsilon_s Q_1}{\epsilon} - Q_1 = \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon}{\epsilon} \right) Q_1.$$

Como nenhum trabalho resultante foi realizado, este deve ser o igual ao calor resultante extraído do reservatório frio.

Nós vemos do Exemplo 1, que se  $\epsilon_s - \epsilon > 0$ , a versão 2 será violada.

A equivalência entre a versão 4 e as versões 1, 2 e 3 será discutida na Seção 14-5. Uma variação do raciocínio precedente conduz à conclusão que duas máquinas reversíveis quaisquer devem ter o mesmo rendimento. Bastaria ligar as duas máquinas como na Fig. 14-6, fazendo funcionar a máquina de menor rendimento em sentido contrário e a de maior rendimento funcionando no sentido comum. O efeito resultante seria a transferência de calor da fonte fria para a fonte quente.

*Temperatura Termodinâmica*

Nossa definição original de temperatura está baseada na energia de partículas (ver página 178). Existe uma definição macroscópica equivalente. Nós acabamos de provar que uma máquina de Carnot utilizando qualquer fonte de calor tem rendimento:

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Utilizando  $W = Q_1 - Q_2$ , da Primeira Lei da Termodinâmica, temos:

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

ou:  
De r  
quer  
med  
cicle  
a Eq  
term  
a Eq  
cóp  
duas  
14-1  
Entr  
em t  
o est  
das p  
bilid  
ticol  
finaç  
onde  
com  
tará  
prob  
babil  
tra ir  
dade  
Com  
Isto  
versã  
venc  
equiv  
Da

ou:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (14-5)$$

De modo que a razão das temperaturas de quaisquer dos reservatórios de calor pode ser medida, medindo-se a transferência de calor durante um ciclo de uma máquina de Carnot. Efetivamente, a Eq. 14-5 define o que é conhecido como a escala termodinâmica de temperatura. Como deduzimos a Eq. 14-5 em função da nossa definição microscópica de temperatura original, provamos que as duas definições de temperatura são equivalentes.

### 14-5 Entropia

Entropia é a medida da quantidade de desordem em um sistema de partículas. Quanto maior for o estado de desordem nas posições e velocidades das partículas em um sistema, maior será a probabilidade  $p$  que o sistema esteja naquele estado particular. A entropia  $S$  de um sistema é, por definição:

$$S \equiv k \ln p \quad (\text{definição de entropia}) \quad (14-6)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann. De acordo com a definição de probabilidade, um sistema estará mais frequentemente em um estado de maior probabilidade do que em um estado de menor probabilidade. Assim sendo, um sistema que se encontra inicialmente em um estado de baixa probabilidade, "procurará" estados de maior probabilidade. Como  $S$  aumenta com  $p$ , nós temos:

$$\Delta S \geq 0. \quad (14-7)$$

Isto é tudo o que existe em relação à redução da versão 4 da Segunda Lei da Termodinâmica. Devemos ainda mostrar que as outras versões são equivalentes, o que será feito no final desta Seção.

Da equação de definição, temos:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln p_2 - k \ln p_1$$

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right). \quad (14-8)$$

Vemos que são necessários apenas razões entre probabilidades, ou probabilidades relativas, para calcular variações de entropia.

Vamos agora aplicar a nossa fórmula de variação de entropia à expansão livre de um gás de um volume inicial  $V_1$  a um volume final  $V_2$ , como mostra a Fig. 14-7. A probabilidade relativa de uma partícula estar em  $V_1$  comparado com  $V_2$  é:

$$\left( \frac{p_1}{p_2} \right)_{\text{uma partícula}} = \frac{V_1}{V_2}$$

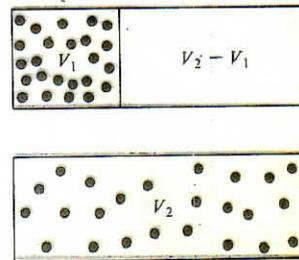


Figura 14-7. Expansão livre do volume  $V_1$  para um volume  $V_2$ , pela remoção da partição.

Para  $N$  partículas em  $V_1$  comparado com  $V_2$ , temos a probabilidade conjunta:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^N$$

Colocando isto na Eq. 14-8, temos:

$$\Delta S = Nk \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (14-9)$$

**Exemplo 2.** Uma caixa de 2 litros tem uma partição central dividindo-a em duas partes iguais, como mostra a Fig. 14-8. Um dos lados está cheio de gás hidrogênio e o outro com nitrogênio. Ambos os gases estão à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. A partição é removida e os gases se misturam. Qual o acréscimo de entropia devido à mistura?



Figura 14-8. Caixa com dois gases.

Resposta: O acréscimo de entropia para cada gás é dado pela Eq. 14-9:

$$\Delta S = Nk \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = Nk \ln 2.$$

O acréscimo total de entropia é o dobro disso, ou seja:

$$\Delta S = 2Nk \ln 2.$$

Sob pressão e temperatura normais, 1 mol de gás ocupa 22,4 litros (veja a página 189). Portanto, 1 litro contém  $(1/22,4)N_0$  moléculas. Logo:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2 \left( \frac{N_0}{22,4} \right) k \ln 2 = 0,062R \\ &= 0,124 \text{ cal/}^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

Nós podemos simplificar a Eq. 14-9, multiplicando e dividindo por  $T$ :

$$\Delta S = \frac{NkT \ln (V_2/V_1)}{T}.$$

Observamos que o numerador é o mesmo  $\Delta Q$  da Eq. 13-7. Este é o calor que deve ser cedido ao sistema inicial para chegar ao sistema final por um processo reversível (uma expansão isotérmica). Fazendo a substituição, temos:

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

ou:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (14-10)$$

onde  $dQ$  é o calor cedido ao sistema ao longo de uma trajetória reversível. Nós deduzimos a Eq. 14-10, para o caso especial de expansão livre de um gás ideal. Usando Matemática mais complexa, incluindo Estatística, é possível dar uma prova geral da Eq. 14-10. Este tratamento estatístico dado à Termodinâmica é chamado Mecânica Estatística.

Agora que temos uma fórmula macroscópica para a variação da entropia, podemos provar que o calor deve fluir do quente para o frio e não do frio para o quente. Na Fig. 14-9, consideramos dois corpos idênticos, inicialmente às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ . Estes corpos são postos em contato térmico. Um pequeno intervalo de tempo mais tarde, as temperaturas serão  $T_1 - dT_1$  e  $T_2 + dT_2$ , devido ao fluxo de calor  $dQ_1 = -mcdT_1$  e  $dQ_2 = +mcdT_2$ , onde  $c$  é o calor específico por unidade de massa. Como  $dQ_1 = -dQ_2$ , temos  $dT_1 = -dT_2 = dT$ . A variação de entropia para cada corpo é, de acordo com a Eq. 14-10,

$$dS_1 = -\frac{mc dT}{T_1}$$

e

$$dS_2 = \frac{mc dT}{T_2}.$$

A variação total de entropia é:

$$dS = mc dT \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (14-11)$$

A variação de temperatura é:

$$dT = \frac{T_1 T_2}{mc} \left( \frac{dS}{T_1 - T_2} \right).$$

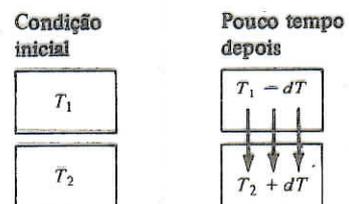


Figura 14-9. Dois corpos idênticos são colocados em contato térmico e calor flui de um para o outro.

Como já provamos que  $dS$  deve ser positivo, demonstramos agora que  $dT$  deve ter o mesmo sinal que  $(T_1 - T_2)$ ; isto é, se  $T_1 > T_2$  o calor flui de  $T_1$  para  $T_2$ .

**Exemplo 3.** Suponha que o fluxo de calor  $dQ_1$  na Fig. 14-9, fosse utilizado para fazer funcionar uma máquina de Carnot entre  $T_1$  e  $T_2$ . Qual a energia mecânica que poderia ser obtida?

Resposta: De acordo com a Eq. 14-2:

$$dW = dQ_1 \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) \\ = T_2 dQ_1 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

De acordo com a Eq. 14-11:

$$dW = T_2 dS.$$

Vemos que, permitindo que a entropia aumente na Fig. 14-9, perdeu-se uma quantidade de energia mecânica disponível, igual a  $T_2$  vezes o aumento de entropia.

Pode-se demonstrar que o resultado no Exemplo 3 é apenas um caso especial de um teorema mais geral: Em um sistema isolado contendo corpos a diferentes temperaturas, sempre que houver um aumento de entropia,  $dS$ , há uma perda correspondente da energia mecânica disponível, igual a  $dS$  vezes a temperatura do corpo mais frio. Temos, assim, uma outra interpretação física para o aumento de entropia como sendo a perda de energia disponível por unidade de temperatura. Todos estes resultados vêm da nossa definição inicial de aumento de entropia como aumento da probabilidade (ou aumento na desordem das partículas constituintes).

**Exemplo 4.** Considere 1 kg de ferro a  $100^\circ\text{C}$  posto em contato com outro quilograma de

ferro a  $0^\circ\text{C}$ . Qual é a variação da entropia do sistema, após ter sido alcançada a temperatura de equilíbrio de  $50^\circ\text{C}$ ?

Resposta: Seja  $T_1$  a temperatura inicial do pedaço frio de ferro e  $c$  o calor específico por quilograma. Então:

$$dS_1 = mc \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_1 = mc \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_1},$$

onde  $T_f$  é a temperatura final.

Se  $T_2$  é a temperatura inicial do pedaço quente, sua variação de entropia é:

$$\Delta S_2 = mc \ln \frac{T_f}{T_2}.$$

A variação total de entropia:

$$\Delta s = mc \left( \ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} \right)$$

$$= mc \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right)$$

$$= mc \ln \frac{323^2}{(273)(373)} = 0,024 mc.$$

Podemos usar a Lei de Dulong e Petit para aproximar o calor específico do ferro (veja a página 191). Um mol de ferro teria um calor específico de  $6 \text{ cal}^\circ\text{K}$ . Então,  $1 \text{ kg}$  tem  $mc = 107 \text{ cal}^\circ\text{K}$  e  $\Delta S = 2,57 \text{ cal}^\circ\text{K}$ .

**Exemplo 5.** Um motor fornece  $1 \text{ J}$  de energia mecânica a um refrigerador de Carnot, que remove calor de bandejas de gelo a  $0^\circ\text{C}$  e o entrega à cozinha a  $27^\circ\text{C}$ . (a) Qual é a variação de entropia das bandejas de gelo? (b) Qual a variação de entropia de todo o sistema?

Resposta: (a) Usando a Eq. 14-4, temos:

$$Q'_2 = \frac{T_2}{T_1 - T_2} W' = \frac{273}{27} (1 \text{ J}) = 10,1 \text{ J}$$

é o calor extraído das bandejas de gelo. A variação de entropia é:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

onde  $\Delta Q_2 = -Q'_2 = -10,1 \text{ J}$  é o calor cedido às bandejas de gelo. Logo:

$$\Delta S_2 = -\frac{10,1}{273} \text{ J/K} = -3,7 \times 10^{-2} \text{ J/K}$$

é a variação de entropia da bandeja. Observe que a entropia diminuiu, em vez de aumentar.

(b) Nós podemos utilizar a Eq. 14-5 para obter a variação de entropia para o sistema total. De acordo com essa equação:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Portanto, a variação de entropia das bandejas mais a da cozinha é zero.

O Exemplo 5 mostra que é possível diminuir a entropia de um corpo sem violar a Segunda Lei. Isso é devido ao fato da Segunda Lei aplicar-se apenas a um sistema isolado; quando todas as partes do sistema são consideradas, a variação total de entropia será nula ou aumentará. Certamente, a atividade humana na Terra provoca diminuições locais de entropia. Refrigeradores e bombas térmicas podem transportar calor de um corpo frio para um quente. Uma pessoa pode separar amendoins ruins dos bons, manualmente ou com máquinas. A própria Vida consiste em um processo que envolve decréscimos locais de entropia. Sempre que observamos um aumento local de ordem, em oposição à desordem, há um decréscimo local de entropia. Mas o sistema total, que

deve incluir nossa fonte fundamental de energia, o Sol, está aumentando a sua entropia total.

## 14.6 Inversão Temporal

A Segunda Lei da Termodinâmica parece implicar que há uma direção definida para o fluxo do tempo. Se o sentido do tempo fosse invertido, a entropia total de um sistema isolado decresceria, calor fluiria do frio para o quente, e assim por diante. Consideremos, a seguir, mais detalhadamente, a expansão livre de um gás sob inversão do tempo. Estudaremos a situação mostrada na Fig. 14-10 de duas caixas, cada uma com  $1 \text{ cm}^3$  e com uma partição entre elas. Se a pressão na caixa 1 for 1 atm, o número de partículas na caixa será  $6,02 \times 10^{23}$  dividido pelo número de centímetros cúbicos existentes em 22,4 l, ou seja,  $2,7 \times 10^{19}$  partículas/cm<sup>3</sup>. Inicialmente, a caixa 2 está vazia. Removendo a divisória, dentro de pouco tempo encontraremos metade das partículas na caixa 2. O gás se expandiu no vácuo. Não importa quanto tempo esperemos, o reverso desse processo nunca ocorrerá. Na realidade, o número de partículas na caixa 2 flutuará ligeiramente. A Estatística nos diz que durante cerca de 70% do tempo, o número de partículas em um dado volume estará entre  $N - \sqrt{N}$  e  $N + \sqrt{N}$ , onde  $N$  é o número médio de partículas. Neste caso, temos:

$$1,35 \times 10^{19} \pm \sqrt{1,35 \times 10^{19}} = \\ = (1,35 \pm 0,00000000037) \times 10^{19}$$

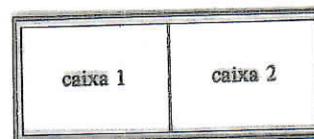


Figura 14-10. Um processo irreversível. O gás está originalmente na caixa 1. Quando a partição é removida o gás expande-se para o interior da caixa 2, que estava vazia.

Vemos que as flutuações são tão pequenas que são incapazes de serem detectadas e que é virtual-

mente impossível ocorrer uma flutuação em que nenhuma partícula fique na caixa 2.

Suponha, entretanto, que após remover a divisão, e após metade das partículas terem escapado da caixa 1 para a caixa 2, o tempo foi parado repentinamente e forçado a fluir em sentido con-

trário. Fisicamente, o tempo nunca pode correr em sentido contrário, mas nós podemos observar como isso seria filmando a experiência e projetando o filme em sentido contrário. A caixa 2, então, espontaneamente se esvaziaria e produziria o vácuo. Deparamo-nos, agora, com um paradoxo.

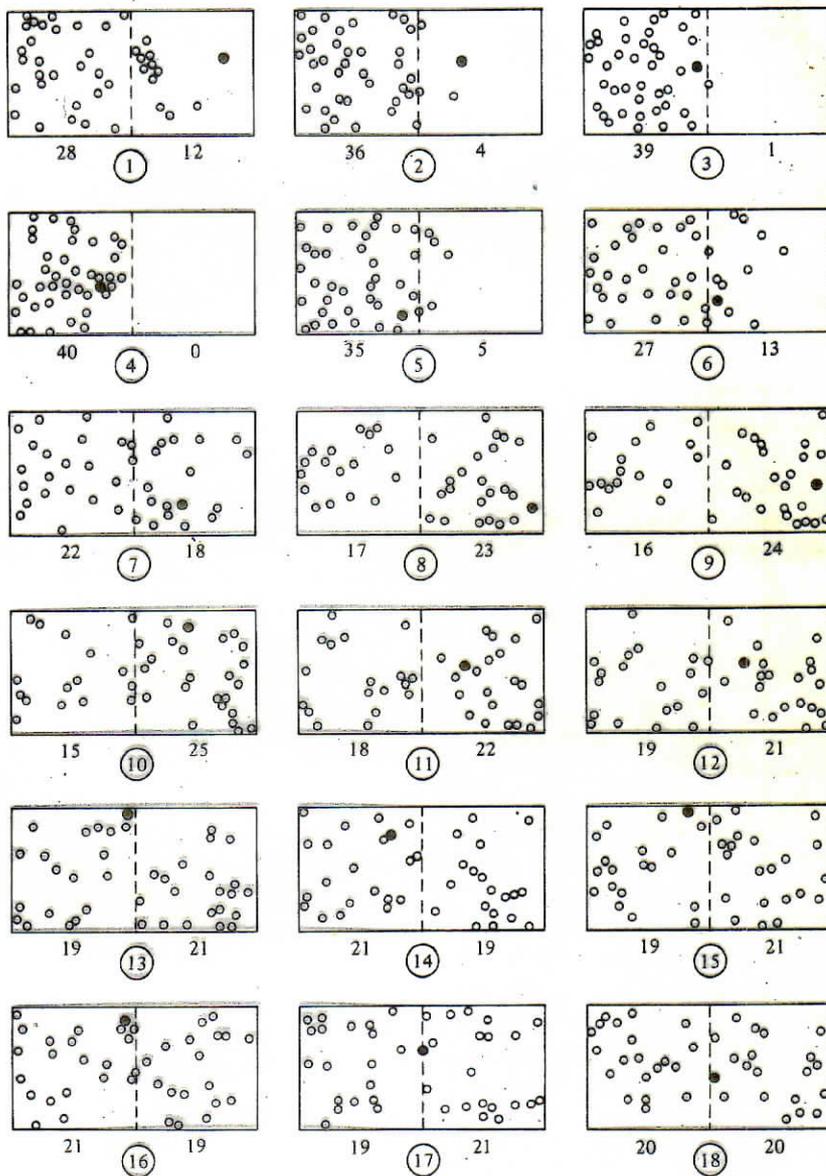


Figura 14-11. Figuras de computador de 40 esferas rígidas colidindo em uma caixa. A Figura 1 é um estado altamente improvável, de modo que três figuras mais tarde todas as partículas estão na metade esquerda da caixa. Seriam necessárias  $\sim 10^{12}$  figuras a mais para que isso acontecesse outra vez. Existem intervalos de tempo iguais entre cada figura. Uma das esferas está preta, de modo que o seu movimento pode ser seguido. [Adaptado do curso de Física de Berkeley, Vol. 5, por F. Reif. Copyright © 1965 por McGraw-Hill, Inc. Utilizado com permissão de McGraw-Hill Book Company.]

energia,

mplicar  
o tem-  
a en-  
esceria,  
im por  
alhada-  
versão  
ada na  
1 cm<sup>3</sup>  
ssão na  
a caixa  
centí-  
u seja,  
caixa 2  
pouco  
ulas na  
mporta  
rocesso  
e partí-  
Estatís-  
tempo,  
e estará  
número

9

gás  
parti-  
inte-

enas que  
é virtual-

Sabemos que, na Natureza, uma caixa nunca se esvaziaria e produziria vácuo quando aberta ao ar livre; entretanto, no filme projetado ao contrário, nenhuma das leis de Newton foi violada. De fato, o filme nos mostrou uma configuração específica de posições e velocidades de partículas na caixa 2, que exigiria que as partículas ali se movessem e colidissem de tal maneira que todas elas poderiam deixar a caixa. Durante esse processo, não haveria violação de qualquer lei da Física. O paradoxo é resolvido, notando-se que para esta configuração especial de partículas na caixa 2 existe virtualmente um número infinito de configurações, onde as partículas se distribuiriam quase que igualmente em ambas as caixas. Assim, na prática, esta configuração, que permite que as partículas deixem a caixa 2, embora permitida, nunca ocorre. Portanto, o processo de um gás expandindo-se no vácuo é irreversível, ainda que, em princípio, seja possível ter uma situação onde o vácuo é "espontaneamente produzido".

Suponha que alguém pregou uma peça e cuidadosamente preparou um estado inicial de tal forma que, após muitas colisões, as partículas deixassem vazio um dos lados da caixa. Um tal estado inicial improvável é mostrado na Fig. 14-11, usando um sistema de 40 esferas rígidas. Entretanto, se os cálculos no computador continuassem ainda mais, teríamos que observar  $\sim 10^{12}$  figuras do computador antes de encontrar todas as 40 partículas outra vez no lado esquerdo. Com o computador operando à taxa de uma figura por segundo, a operação completa levaria  $\sim 10^5$  anos.

A probabilidade de que  $N$  partículas apareçam todas no lado esquerdo é  $(\frac{1}{2})^N$ . Com  $10^{19}$  partículas, mesmo se alguém iniciasse com um estado, não natural, preparado de modo que o lado direito da caixa se esvaziasse, ele seria rapidamente preenchido e não voltaria "nunca" a se esvaziar uma segunda vez. É neste sentido que a Segunda Lei da Termodinâmica funciona esteja o tempo fluindo para a frente ou para trás. Vejamos isto de outro modo. Façamos um filme de uma expansão livre de um grande número de partículas, iniciando o filme no momento exato em que a partição é removida. Projetando, a seguir, o filme no sentido inverso, veremos metade da caixa se esvaziando por si mesma. Isto seria interpretado como uma flutuação rara ou um momentâneo decréscimo de entropia, mas se o filme pudesse continuar sendo projetado no sentido inverso (um computador poderia continuar calculando colisões em um "tempo

passado"), a entropia aumentaria e a Segunda Lei da Termodinâmica seria obedecida, ainda que o tempo estivesse fluindo para trás.

Até agora, todas as leis verdadeiramente fundamentais da Física que encontramos, são reversíveis no tempo. A reversibilidade temporal (ou invariância com respeito à inversão do tempo) significa que se se inverter o sentido do movimento de todas as partículas (incluindo suas rotações), as mesmas equações ou leis físicas permanecem válidas. Este princípio fundamental de simetria da Natureza foi recentemente testado por experiências especiais destinadas a mostrar possíveis violações. Em 1964, uma violação foi encontrada nas interações fracas. Se a violação estiver restrita às interações fracas, não afetará as interações fortes e eletromagnéticas, que caracterizam a Física Nuclear e Atômica. Foram também encontradas violações de dois outros princípios básicos de simetria (conservação da paridade e simetria de antipartícula), que foram testados pelas mesmas razões que a reversibilidade temporal. A recente descoberta da quebra destes três princípios de simetria será discutida no último Capítulo.

## Resumo

Uma máquina de Carnot opera entre dois reservatórios de calor a temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ . Quando funciona no sentido normal, em um ciclo, ela extrai calor  $Q_1$  do reservatório  $T_1$  e entrega  $Q_2$  ao reservatório  $T_2$ . O trabalho realizado é  $W = Q_1 - Q_2$ .

O rendimento  $e \equiv W/Q_1 = 1 - T_2/T_1$ . Também  $T_2/T_1 = Q_2/Q_1$ , que pode ser usado como método para a medida de temperatura (escala termodinâmica de temperatura).

Quando uma máquina de Carnot funciona em sentido contrário, calor  $Q_2'$  é extraído do reservatório mais frio e  $Q_1'$  é liberado para o mais quente. Então:

$$\frac{Q_2'}{W'} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

A Segunda Lei da Termodinâmica pode ser deduzida aplicando-se a Estatística à Mecânica Clássica, tendo como resultado que o calor não pode

fluir  
quen  
máqui  
uma  
para  
de u  
tropi

onde  
queli  
é qu  
siste  
ainda  
de u  
dispo  
a ma

Exer

1.

2.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

fluir espontaneamente de um corpo frio para um quente. Um enunciado equivalente é que nenhuma máquina térmica pode ter rendimento maior que uma máquina de Carnot. Outra maneira equivalente para enunciar a Segunda Lei é que a entropia total de um sistema isolado não pode diminuir. A entropia é definida como:

$$S \equiv k \ln p$$

onde  $p$  é a probabilidade que o sistema esteja naquele estado particular. Outra forma equivalente é que  $dS = dQ/T$ , onde  $dQ$  é o calor colocado no sistema ao longo de uma trajetória reversível. Ou ainda, podemos dizer que sempre que a entropia de um sistema isolado aumenta, energia mecânica disponível  $\Delta W$  é perdida, onde  $\Delta W = T' \Delta S$  e  $T'$  é a mais baixa temperatura de um corpo no sistema.

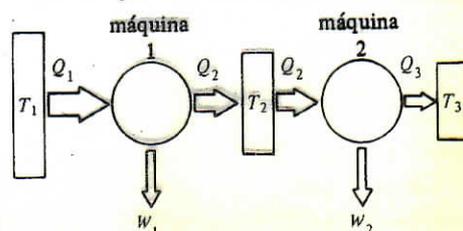
**Exercícios**

- Inverta o sentido de todas as setas na Fig. 14-2. Então, quais dos seguintes são negativos:  $\Delta W$ ,  $\Delta Q_1$ ,  $\Delta Q_2$ ? A relação  $\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$  ainda vale?
- Na Fig. 14-1, seja  $\Delta Q_{ab}$  e  $\Delta Q_{cd}$  o calor fluindo para dentro da substância em operação ao ir de  $a$  para  $b$  e de  $c$  para  $d$ , respectivamente. Expresse  $\Delta Q_1$  e  $\Delta Q_2$  em função de  $\Delta Q_{ab}$  e  $\Delta Q_{cd}$ . Quanto vale  $\Delta Q_{bc}$ ?
- Uma máquina de Carnot extrai energia do oceano, operando com uma diferença de temperatura de  $5^\circ$  entre a água da superfície e a água mais fria a uma certa profundidade. Se  $10^6$  cal de calor são transferidas para a superfície por essa máquina a cada segundo, qual é a potência máxima desenvolvida em watts?
- Na Fig. 14-3, expresse  $\Delta Q_{ad}$  e  $\Delta Q_{bc}$  em função de  $Q_1$  e  $Q_2$ .
- Um refrigerador de Carnot é projetado para resfriar gás hélio até  $4^\circ\text{K}$ . Quantos joules de energia mecânica são necessários para extrair 1 J do hélio quando ele está a  $4^\circ\text{K}$ ? (O reservatório quente está à temperatura ambiente.)
- Repita o Exercício anterior para uma amostra de hélio a  $0,1^\circ\text{K}$ , em vez de  $4^\circ\text{K}$ .
- Um refrigerador, que opera num ciclo de Carnot, extrai 140 J de calor de um corpo que está sendo resfriado. Este calor é entregue a um trocador de calor a  $27^\circ\text{C}$ . O corpo que está sendo resfriado está a uma temperatura média de  $7^\circ\text{C}$ , enquanto os 140 J estão sendo extraídos. Quantos joules de trabalho são necessários?
- Na Fig. 14-6, suponha que  $e_g = 0,55$  ao invés de 0,75. Se  $Q_1 = 4$ , qual é a transferência de calor resultante de  $T_3$  para  $T_1$ ?

- Suponha, no Exemplo 2, que existem 0,5 litros de  $\text{H}_2$  e 1,5 litros de  $\text{N}_2$ , em vez de um litro de cada. Qual seria, então, o aumento de entropia devido à mistura?
- Na Fig. 14-11, qual é a probabilidade de que todas as 40 partículas fiquem na metade esquerda da caixa?
- Suponha que a Fig. 14-11 contenha um total de cinco partículas. Qual é a probabilidade de que todas as cinco estejam na metade esquerda da caixa?
- Suponha que a máquina de Carnot da Fig. 14-1 esteja utilizando um gás ideal. Mostre que o rendimento é  $e = 1 - (V_b/V_c)^{\gamma-1}$ .
- Mostre que, para uma máquina de Carnot,  $\Delta W = -\Delta Q_2 [(T_1/T_2) - 1]$ .
- Se 100 W de potência elétrica são utilizados em uma casa para fazer funcionar uma bomba térmica com uma razão de rendimento de energia igual a 12, quantos watts de calor estão sendo entregues para a casa?

**Problemas**

- Mostre que o rendimento da máquina Otto da Fig. 13-7 é  $e = 1 - (T_c/T_h)$ .
- O combustível usado em uma usina de 100-MW de potência gera  $10^8$  W de potência mecânica. Seu rendimento total é 0,4.
  - Qual é a taxa de geração de calor desperdiçada?
  - Se este desperdício de calor for removido por água fria, qual deve ser a taxa de fluxo, se a temperatura da água for elevada de  $5^\circ\text{C}$ ?
- Um refrigerador doméstico, para fazer uma bandeja de cubos de gelo, extrai 50 kcal do congelador a  $260^\circ\text{K}$ . Se a temperatura do aposento é  $300^\circ\text{K}$ , qual é a energia mecânica mínima exigida para congelar a água da bandeja? (Suponha um refrigerador de Carnot ideal.) Se este refrigerador puder extrair calor à taxa de 3 kcal/min, qual é a potência elétrica necessária em watts?
- Um mol de ar a 1 atm e  $300^\circ\text{K}$  é comprimida adiabaticamente até uma pressão de 2 atm. Quais serão seu volume e temperatura finais? Qual é a variação de entropia?
- Duas máquinas de Carnot funcionam em série como mostra a figura. A máquina 1 retira  $Q_1$  do reservatório  $T_1$  e deposita  $Q_2$  dentro do reservatório  $T_2$ , que é, então, utilizado como entrada de calor para a máquina 2. A máquina 2 entrega calor  $Q_3$  para o reservatório  $T_3$ . Encontre o rendimento total: isto é,



- o trabalho total realizado, dividido por  $Q_1$ , o calor utilizado para fazer funcionar as duas máquinas.
20. Deseja-se resfriar um mol de gás hélio da temperatura ambiente ( $300^\circ\text{K}$ ) até  $100^\circ\text{K}$ , por intermédio de um refrigerador ideal de Carnot. Supondo um calor específico constante de  $\frac{5}{2}R$ , qual é o trabalho em joules a ser realizado?
  21. Repita o Probl. 20, para uma temperatura final de  $10^\circ\text{K}$  em vez de  $100^\circ\text{K}$ .
  22. Estime quantos joules de calor devem ser removidos do ar de uma sala de  $10\text{ m} \times 5\text{ m} \times 3\text{ m}$ , a fim de reduzir sua temperatura de  $20^\circ\text{K}$ . Se um condicionador de ar com RRE de  $6\text{ Btu h}^{-1}\text{W}^{-1}$  deve realizar esta tarefa em 30 min, quantos watts de eletricidade ele utiliza? A sala está inicialmente a  $35^\circ\text{C}$ .
  23. Suponha que uma bomba térmica ideal funciona através de eletricidade e não por meio de uma máquina térmica. Se a temperatura no meio a ser aquecido é  $300^\circ\text{K}$  e se a temperatura externa é  $273^\circ\text{K}$ , qual seria a eficiência pela Segunda Lei?
  24. A força total que se opõe ao movimento de um carro é de  $500\text{N}$ , quando ele viaja a  $80\text{ km/h}$ . Se seu consumo de gasolina é  $17\text{ l/km}$ , qual é a eficiência, pela Segunda Lei, do sistema?
  25. Suponha, no Exemplo 4, que  $2\text{ kg}$  a  $100^\circ\text{C}$  são postos em contato com  $1\text{ kg}$  a  $0^\circ\text{C}$ . Qual é a temperatura final e qual a variação total de entropia do sistema?
  26. Qual é o decréscimo de entropia do gás no Probl. 20?
  27. A seguinte experiência é realizada para medir o calor específico de uma amostra de uma liga metálica.  
A amostra da liga tem uma massa de  $200\text{ g}$  e é inversa em água em ebulição por um longo tempo. Ela é então rapidamente removida da água e colocada em um calorímetro isolado, que inicialmente continha  $300\text{ g}$  de água fria à temperatura de  $20^\circ\text{C}$  (a temperatura da sala). A temperatura do calorímetro cresce até  $30^\circ\text{C}$ .
    - (a) Qual é o calor específico da amostra da liga? Ignore a capacidade térmica do calorímetro. (Calor específico da água =  $1\text{ cal g}^{-1}\text{K}^{-1}$ .)
    - (b) Supondo que os calores específicos da liga e da água são constantes naquele intervalo de temperatura, calcule:
      - (i) A variação de entropia da liga,  $\Delta S_L$ .
      - (ii) A variação de entropia da água,  $\Delta S_A$ .
      - (iii) A variação de entropia total.

Co

Ve

Ac

Co

Ca

Co

Nú

Co

Ma

Ma

Co

Co

Co

Rai

Cor

Pres

Den

Den

Zerc