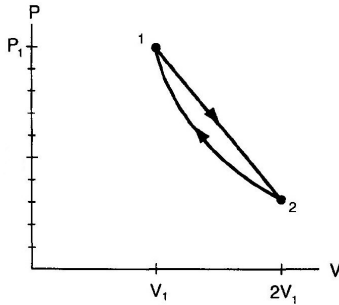


**Exemplo 35:** Após uma expansão linear que dobra seu volume, um gás ideal monoatômico é comprimido adiabaticamente ( $PV^{5/3} = \text{cte}$ ), fechando o ciclo. Calcule o trabalho e o calor trocado em cada processo, bem como o trabalho total, em termos de  $P_1$  e  $V_1$ .



Por consistência, temos

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 (2V_1)^\gamma \rightarrow P_2 = 2^{-5/3} P_1 \simeq 0.315 P_1.$$

Para qualquer ciclo,  $\Delta U = 0$ , e se for no sentido horário, a área interna é positiva ( $W > 0$ ). Então  $Q = W > 0$ . Como  $Q_{2 \rightarrow 1} = 0$ , o calor líquido trocado pelo sistema, na etapa linear, deve ser positivo,  $Q_{1 \rightarrow 2} > 0$ . Nas etapas adiabática e linear temos, respectivamente:

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= P_2 V_1 + \frac{1}{2} (P_1 - P_2) V_1 = \frac{V_1}{2} (P_1 + P_2) \\ &= \frac{1}{2} P_1 V_1 (2^{-5/3} + 1) > 0 \\ W_{2 \rightarrow 1} &= \frac{(2^{-5/3} P_1)(2V_1) - P_1 V_1}{5/3 - 1} = \frac{3}{2} (2^{-2/3} - 1) P_1 V_1 < 0. \end{aligned}$$

Então, o trabalho total é

$$W = W_{2 \rightarrow 1} + W_{1 \rightarrow 2} = P_1 V_1 (7 \times 2^{-8/3} - 1) \simeq 0.102 P_1 V_1.$$

Como  $\Delta U = 0$ :

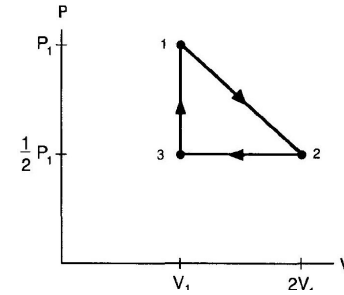
$$Q = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 1} = Q_{1 \rightarrow 2} = W.$$

O fato de  $Q_{1 \rightarrow 2}$  ser positivo e não aparecer nenhum outro calor negativo **não** significa que calor não saia do sistema, o que violaria a segunda lei da termodinâmica. Embora neste trecho específico o calor líquido seja positivo, outros processos lineares podem ter  $Q < 0$  ou mesmo  $Q = 0$  (pseudo-adiabático<sup>82</sup>).

**Exemplo 36:** Considere um mol de um gás ideal monoatômico e calcule a eficiência do ciclo<sup>83</sup>.

<sup>82</sup>Arenzon, *Eur. J. Phys.* **39** (2018) 065103.

<sup>83</sup>Dickerson e Mottmann, *Am. J. Phys.* **62** (1994) 558.



Primeiramente calculamos o calor trocado em cada etapa. De 2 para 3, a pressão é constante, a temperatura diminui e o sistema perde calor ( $Q < 0$ ):

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \underbrace{\frac{5}{2} R}_{c_P} (T_3 - T_2) = \frac{5}{2} (P_3 V_3 - P_2 V_2) = -\frac{5}{4} P_1 V_1.$$

De 3 para 1, o processo é isovolumétrico, a temperatura aumenta e o sistema ganha calor ( $Q > 0$ ):

$$Q_{3 \rightarrow 1} = \underbrace{\frac{3}{2} R}_{c_V} (T_1 - T_3) = \frac{3}{2} (P_1 V_1 - P_3 V_3) = \frac{3}{4} P_1 V_1.$$

No trecho linear, o calor líquido trocado pode ser calculado usando a primeira lei da termodinâmica. Como  $\Delta U = 0$ :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = W - Q_{2 \rightarrow 3} - Q_{3 \rightarrow 1} = \frac{3}{4} P_1 V_1 > 0,$$

onde a área do triângulo fornece  $W = P_1 V_1 / 4$ .

Em nenhum processo do exemplo 35 o calor (líquido) é negativo, e a aparente incompatibilidade com a segunda lei era evidente. Aqui, como  $Q_{2 \rightarrow 3} < 0$ , a situação é mais sutil e propensa a erros. Por exemplo, se calcularmos (equivocadamente) a eficiência usando os valores acima, obtemos:

$$\eta = \frac{W}{Q_{3 \rightarrow 1} + Q_{1 \rightarrow 2}} = \frac{P_1 V_1 / 4}{3 P_1 V_1 / 4 + 3 P_1 V_1 / 4} = \frac{1}{6}.$$

Porém, apesar de  $Q_{1 \rightarrow 2} > 0$ , o sistema tanto recebe quanto perde calor durante a etapa linear. Para obter o ponto onde ocorre a mudança de um regime para outro precisamos escrever  $\delta Q$ , na primeira lei da termodinâmica, em termos de  $dV$ :

$$\delta Q = \underbrace{\frac{3}{2} R}_{c_V} dT + P dV.$$

A equação linear que descreve o processo permite eliminar  $P$ ,

$$P(V) = mV + b = -\frac{P_1}{2V_1} V + \frac{3}{2} P_1,$$

e, da equação de estado, se obtém:

$$RdT = PdV + VdP = (mV + b)dV + VmdV = (2mV + b)dV.$$

Combinando, obtemos:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \frac{3}{2}(2mV + b)dV + (mV + b)dV \\ &= \left(4mV + \frac{5}{2}b\right)dV = \left(-\frac{2}{V_1}V + \frac{15}{4}\right)P_1dV. \end{aligned}$$

O coeficiente vai de  $7P_1/4$  em  $V_1$  até  $-P_1/4$  em  $2V_1$ , trocando de sinal quando

$$V_A = \frac{15}{8}V_1,$$

que está no intervalo  $[V_1, 2V_1]$ . A pressão correspondente é  $P_A = 9P_1/16$ . A existência deste ponto e, portanto, de um trecho com  $Q < 0$ , depende da escolha<sup>84</sup> dos volumes inicial e final (ver nota 81). É interessante também notar que no ponto A o processo linear tangencia uma adiabática (o percurso, por ser linear, pode ter no máximo uma curva adiabática tangente, caso contrário, essas adiabáticas se cruzariam<sup>85</sup>). A declividade da adiabática no ponto A é

$$PV^\gamma = \text{cte} \rightarrow \left.\frac{dP}{dV}\right|_A = -\frac{\gamma P_A}{V_A} = -\frac{P_1}{2V_1} = m,$$

é igual à declividade do processo linear, ou seja, são tangentes.

Podemos calcular  $Q_{1 \rightarrow A} > 0$  e  $Q_{A \rightarrow 2} < 0$  ao longo do processo linear:

$$Q_{1 \rightarrow A} = \int_1^A \delta Q = \int_1^A \left(-\frac{2}{V_1}V + \frac{15}{4}\right)P_1dV = \frac{49}{64}P_1V_1.$$

Analogamente para  $Q_{A \rightarrow 2}$ :

$$Q_{A \rightarrow 2} = \int_A^2 \delta Q = -\frac{1}{64}P_1V_1.$$

Alternativamente, poderíamos ter calculado os trabalhos e as variações de energia<sup>86</sup>. Esses resultados concordam com o que havíamos calculado anteriormente para o trecho completo:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow A} + Q_{A \rightarrow 2} = \frac{3}{4}P_1V_1.$$

O calor total que entra no sistema é, portanto,

$$Q_{3 \rightarrow 1} + Q_{1 \rightarrow A} = \frac{97}{64}P_1V_1,$$

e a eficiência do ciclo:

$$\eta = \frac{W}{Q_{3 \rightarrow 1} + Q_{1 \rightarrow A}} = \frac{16}{97}.$$

Note que o apelativo critério estético de correção falha aqui (compare com a resposta anterior, errada,  $\eta = 1/6 = 16/96$ ).

Ao longo do processo linear podemos também calcular o comportamento da temperatura:

$$T(V) = \frac{PV}{R} = (mV + b)\frac{V}{R},$$

que é uma parábola invertida com máximo em  $V^* = -b/2m = 3V_1/2 < V_A$ . Assim, antes do máximo, o trabalho feito pelo sistema é menor do que o calor que entra e  $T$  aumenta. Logo após o máximo, o sistema faz mais trabalho do que o calor absorvido e a temperatura diminui. No intervalo  $V^* < V < V_A$  o sistema absorve calor mas a temperatura diminui, ou seja, neste trecho do processo, o calor específico é negativo<sup>87</sup>. Em geral:

$$c = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{\text{linear}} = 2R\frac{V - 15V_1/8}{V - 3V_1/2}.$$

No ponto em que a temperatura é máxima,  $dT = 0$  (e  $dU = 0$ ),  $\delta Q = \delta W$  e  $c \rightarrow \infty$ : calor é adicionado e a temperatura não muda pois o sistema está tangenciando uma isoterma. Por outro lado, no ponto A,  $c = 0$ .

---

Se o processo tiver um trecho linear, mas de inclinação positiva, o calor nunca troca de sinal. As adiabáticas cruzam o processo, mas não o tangenciam (como  $Q$  não é função de estado, não faz sentido atribuir  $Q = 0$  a um ponto mas somente a um processo ao longo da adiabática, mesmo que infinitesimal).

O critério da tangência a uma adiabática é útil em outros ciclos, como o circular<sup>88</sup>, onde pode não ser simples identificar os trechos onde entra calor.

---

<sup>84</sup>Um ciclo triangular pode ou não incluir um ponto adiabático (A). Porém, no exemplo 35, onde uma adiabática é cortada por uma reta, para não violar a segunda lei, necessariamente existe um.

<sup>85</sup>Processos parabólicos, por exemplo, podem ter até dois pontos adiabáticos (ver nota 81) e o processo circular, dois ou quatro (ver nota 87).

<sup>86</sup>Integrando:

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f (mV + b)dV = \frac{1}{2}m(V_f^2 - V_i^2) + b(V_f - V_i) \rightarrow W_{A \rightarrow 2} = \frac{17}{256}P_1V_1 \quad \text{e} \quad W_{1 \rightarrow A} = \frac{175}{256}P_1V_1$$

e  $W_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow A} + W_{A \rightarrow 2} = 3P_1V_1/4$  como já havíamos calculado. Usando que  $RT_A = 135P_1V_1/128$ , a variação de energia é

$$\Delta U_{A \rightarrow 2} = \frac{3}{2}R\Delta T = -\frac{21}{256}P_1V_1 \quad \text{e} \quad \Delta U_{1 \rightarrow A} = \frac{21}{256}P_1V_1.$$

Logo:

$$Q_{A \rightarrow 2} = -\frac{1}{64}P_1V_1 \quad \text{e} \quad Q_{1 \rightarrow A} = \frac{49}{64}P_1V_1.$$

<sup>87</sup>Calvo Hernández, *Am. J. Phys.* **63** (1995) 756.

<sup>88</sup>Marcella e Sheldon, *J. Phys. D* **33** (2000) 2402; di Liberto et al, *J. Phys. D* **36** (2003) 1222.