

Eletrônico



Estratégia
CONCURSOS

Aula

Conteúdos Específicos (Bloco 2) e PETROBRAS (Química de Petróleo Júnior) - 2019

Professor: Victor Augusto Sousa e Silva

Aula 00 – Introdução à Termodinâmica

1 – Apresentação	2
2 – Termodinâmica	3
2.1 - <i>Conceitos introdutórios</i>	3
2.2 – <i>Primeira lei da termodinâmica</i>	5
2.3 - <i>A segunda lei da termodinâmica</i>	10
2.4 - <i>Funções de estado e ciclos termodinâmicos</i>	14
3. Resolução de questões	29
<i>Lista de questões</i>	39
<i>Gabarito</i>	44



1 – APRESENTAÇÃO

Seja bem-vindo a este curso que irá te preparar para o cargo de **QUÍMICO DE PETRÓLEO JÚNIOR** da **PETROBRAS**. As provas da Petrobras são aplicadas tradicionalmente pela banca **CESGRANRIO** há muitos anos, por isso teremos muitas questões dela neste curso montado 100% com base nos editais anteriores.



Vamos então às apresentações: Eu me chamo Victor Augusto Sousa e Silva e me graduei em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) em 2014, tendo um ano de graduação sanduíche no INSA Toulouse, na França. Posteriormente, obtive mestrado na Universidade de Columbia (Nova Iorque, EUA) em 2015. Conquistei então aprovação no concurso da Polícia Científica de Pernambuco (CESPE/2016) para o cargo de Perito Criminal, sendo o primeiro lugar na área de química/engenharia química.

Veremos aqui os tópicos relacionados a termodinâmica, transferência de calor e transferência de massa que são abordados na prova de Químico de Petróleo.



2 – TERMODINÂMICA

2.1 - CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

2.1.1 – Sistemas termodinâmicos

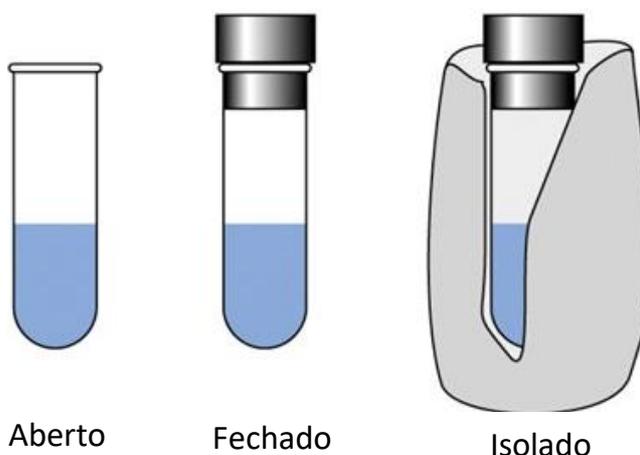
Nos problemas termodinâmicos é comum definirmos a região que temos o interesse de estudar como **sistema** e todo o resto do espaço ao redor dele como **vizinhança**. Estes dois estão separados pela **fronteira do sistema**, essa fronteira pode ser real ou imaginária.

Podemos classificar os sistemas como:

- **Abertos:** Ambos, massa e energia, são capazes de fluir através das fronteiras do sistema.
- **Fechados:** aqueles em que a matéria não pode fluir pelas fronteiras, mas é possível o fluxo de energia.
- **Isolados:** Quando nem massa nem energia podem fluir através das fronteiras.

Vamos dar alguns exemplos: uma panela com água é um sistema aberto, já que podemos aquecer a água e assim fazê-la evaporar (saindo da panela); já água em uma garrafa fechada seria um sistema fechado, não há entrada ou saída de matéria, mas podemos aquecer ou resfriar essa água; por fim, um exemplo de sistema isolado seria uma garrafa térmica, pois ela resiste a variações de temperatura no ambiente externo, ou seja, não troca calor com a vizinhança (nem massa).

A figura a seguir também ilustra essas diferentes classificações:



2.1.2 - Propriedades

Uma substância contida em um sistema pode ser caracterizada por suas **propriedades**. Isso inclui as propriedades mensuráveis, que conhecemos muito bem: temperatura, pressão e volume.

Durante um processo, pelo menos algumas das propriedades da substância em estudo mudam. Quando alguma dessas propriedades não muda podemos classificar o processo com base nessa peculiaridade:

- Adiabático: ocorre sem transferência de calor ($Q=0$)
- Isotérmico: a temperatura permanece constante durante o processo ($T=\text{constante}$).
- Isobárico: pressão constante ($P=\text{constante}$).
- Isocórico: volume constante ($V=\text{constante}$).

Se nós sabemos os valores das propriedades da substância em nosso sistema podemos definir o seu estado termodinâmico. Tipicamente partimos das **propriedades termodinâmicas mensuráveis** para caracterizar o sistema. Estas podem ser obtidas por mensurações diretas em laboratório, como pressão, temperatura e volume:

- **Volume** está relacionado ao tamanho do sistema. No dia a dia, vemos as unidades litro, metro cúbico e etc. Denotaremos a forma extensiva por “ V ”.
- **Temperatura**: mede o grau de agitação das partículas. Comumente é apresentada na escala Celsius, porém nos cálculos termodinâmicos precisamos usar uma escala absoluta, isto é, que não apresente valores negativos, como a escala Kelvin. A relação entre essas duas escalas é dada por:

$$T \text{ K} = t \text{ }^\circ\text{C} + 273,15$$

Ou seja, a temperatura em Kelvin é igual a temperatura em Celsius mais 273,15.

- **Pressão**: A pressão P exercida por um fluido sobre uma superfície é definida como a força normal (F) exercida pelo fluido por unidade de área da superfície (A):

$$P = \frac{F}{A}$$

Esta grandeza é vista como o resultado do choque das partículas contra as paredes do recipiente que os contêm.

2.1.3 – Propriedades termodinâmicas dependentes e independentes

Ter dados de propriedades termodinâmicas mostra-se de fundamental importância em aplicações na engenharia. Por isso, é útil saber como determina-las da forma mais fácil possível.

Acontece que se soubermos os valores de um certo número de propriedades da substância no sistema, todas as outras tornam-se “amarradas”, isto é, podemos saber seus valores simplesmente com base no valor das propriedades conhecidas. Este importante princípio, quando aplicado para uma **substância pura**, pode ser descrito da seguinte forma:

“O estado termodinâmico e, por consequência, todas as propriedades termodinâmicas intensivas de um **sistema contendo uma substância pura** podem ser determinados a partir de **duas** propriedades intensivas independentes”

Dizemos que as duas propriedades escolhidas para definir o estado do sistema são **variáveis independentes**. Enquanto todas as outras propriedades são chamadas **variáveis dependentes**. Podemos escolher quaisquer propriedades independentes para descobrir o estado termodinâmico do sistema. Por exemplo: nós podemos definir a pressão (P) de um gás preso em um recipiente com base na temperatura (T) e no volume molar (v):



$$P = P(T, v)$$

Escreve-se $P(T, v)$ para indicar uma função genérica que descreve a variável dependente P e depende das variáveis independentes T e v .

2.2 – PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica afirma que a energia pode ser transformada de uma forma para outra, entretanto a quantidade total de energia, E , no universo é constante. Expressando matematicamente:

$$(\Delta E)_{universo} = 0$$

Entretanto, é muito inconveniente considerar sempre o universo inteiro em nossos cálculos. Como vimos, podemos dividi-lo em sistema (interesse do estudo) e vizinhança (resto do universo). Assim outra forma de enunciar a primeira lei seria: “a mudança de energia em um sistema é igual a energia transferida através de suas fronteiras com a vizinhança”.

Esta energia pode ser transferida através de calor, Q , por trabalho, W , ou ainda, no caso dos sistemas abertos, pela energia associada a massa que flui para dentro e para fora do sistema.

A energia pode ser classificada como: **energia cinética**, relacionada com o movimento do sistema como um todo; **energia potencial**, associada com a posição do sistema em relação a um campo potencial (campo gravitacional, por exemplo); e **energia interna, U** , que está relacionada as energias microscópicas das moléculas como a potencial resultante das forças intermoleculares e as energias cinéticas de rotação, translação e vibração dessas partículas. Esta energia é chamada de interna para diferenciá-la das energias cinéticas e potencial de uma substância em função de sua posição ou movimento macroscópico.

2.2.1 - Calor (Q) e trabalho (W)

Ambos estes termos se referem a **transferência de energia** entre o sistema e a vizinhança. Em um sistema fechado, a transferência de energia na fronteira dele só pode ser feita através de calor e/ou trabalho. Calor é a transferência de energia causada por um gradiente de temperatura, enquanto os outros possíveis tipos de transferência de energia em um sistema fechado se dão através de trabalho.

Trabalho

Existem muitas formas de trabalho, entre elas o trabalho mecânico (expansão/compressão, rotação de uma manivela), elétrico e a magnético. O caso mais comum nos problemas de engenharia e questões de concurso é a expansão ou compressão de um fluido. No caso clássico de um gás contido em um cilindro dotado de êmbolo móvel, o trabalho “ W ” realizado é definido por:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



Onde P é a pressão externa exercida sobre o sistema V_1 é o volume inicial e V_2 o volume final. Perceba que se a pressão exercida é constante podemos integrar o volume para obter:

$$W = -P \cdot \Delta V$$

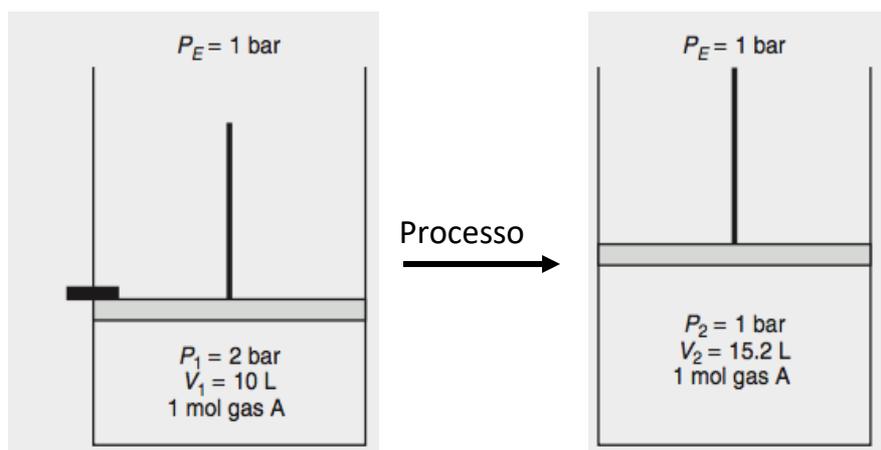
Ou seja, pressão vezes variação de volume.



O sinal negativo é incluído como uma convenção. Se aplicamos uma força no êmbolo e comprimimos o gás existente, ΔV é negativo e logo o trabalho é positivo. Veja que nesse caso estamos fornecendo energia para o sistema. Assim, **“MAIS” energia para o sistema → “MAIS” trabalho (trabalho positivo)**. Similarmente, se o gás expande o sistema está “dando” sua energia para a vizinhança e perdendo energia. O ΔV é positivo e o sinal do trabalho fica negativo: **“MENOS” energia para o sistema → “MENOS” trabalho (trabalho negativo)**. Veja que, por convenção, o sistema é o referencial para o sinal de trabalho: se ele perde energia o trabalho é negativo, se ele ganha o trabalho é positivo.

(Exercício de fixação)

Considere uma expansão a pressão constante como a ilustrada abaixo. Inicialmente o sistema tem 1 mol do gás A e 2 bar num volume de 10 litros. A expansão começa quando liberamos a trava do êmbolo. Assim o gás expande até que sua pressão se iguale a pressão externa, atingindo um volume de 15,2 litros. Qual o trabalho realizado pelo sistema?



Resolução:

Vamos aplicar a equação do trabalho:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Como a pressão externa é constante, podemos tirá-la de dentro da integral:

$$W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P \cdot \Delta V = -(1 \text{ bar}) \cdot (15,2\text{L} - 10\text{L})$$

Vamos converter bar para Pascal e litro para m^3 , unidades do SI.



$$W = -(1 \text{ bar}) \left(\frac{10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \right) \cdot (15,2\text{L} - 10\text{L}) \left(\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \right) = -520 \text{ J}$$

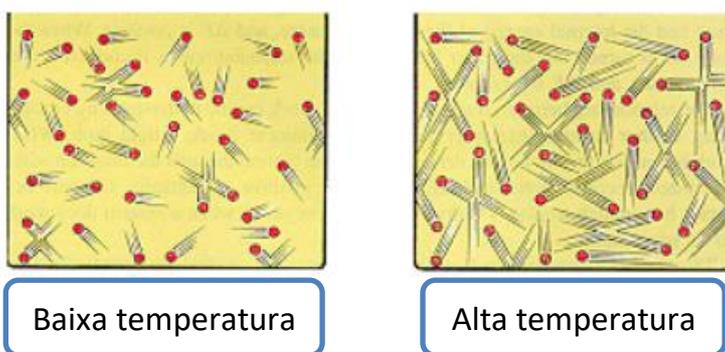
Calor

O calor “Q” refere-se à transferência de energia entre o sistema e a vizinhança cuja força motriz é o gradiente de temperatura. Espontaneamente, a energia flui da região de alta temperatura para a de baixa temperatura. Em alguns casos essa transferência é desejada, como, por exemplo, quando você usa o fogão para ferver água. Entretanto em muitos casos na termodinâmica esse calor flui como uma perda de energia dissipada, como quando o café esfria. Assim como para o trabalho o referencial para o sinal do calor é o sistema: se o calor flui da vizinhança para o sistema o calor é positivo (estamos aquecendo o sistema), já se o calor flui do sistema para a vizinhança o sinal é negativo (neste caso o sistema está perdendo energia e sendo resfriado).

2.2.2 – Energia interna de um gás ideal

Como definimos anteriormente, uma das propriedades termodinâmicas de um sistema é sua **energia interna**, **U**, que é a soma das energias cinéticas e potenciais das partículas que formam o sistema. A energia interna de um sistema pode ser entendida examinando-se o sistema mais simples possível: um gás ideal. Como as partículas em um gás ideal não interagem, esse sistema não tem energia potencial. A energia interna de um gás ideal é, portanto, a soma das energias cinéticas das partículas no gás.

A teoria molecular cinética assume que a temperatura de um gás é diretamente proporcional à energia cinética média de suas partículas, como mostra a figura abaixo:



A energia interna de um gás ideal é, portanto, diretamente proporcional à temperatura do gás.

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

Nesta equação, R é a constante universal dos gases em joules por mol kelvin (J / mol.K) e T é a temperatura em kelvin.

A energia interna de sistemas que são mais complexos que um gás ideal não pode ser medida diretamente. Mas a energia interna do sistema ainda é proporcional à sua temperatura.

(CESGRANRIO 2018 – Químico de Petróleo Júnior/Petrobras)

Passando por um processo termodinâmico cuja variação de temperatura é ΔT_0 , um gás ideal sofre uma variação de energia interna ΔE_0 . Se reduzirmos o número de mols à metade e triplicarmos a variação de temperatura, a variação da energia interna do gás será

- (A) $3\Delta E_0 / 2$
- (B) $3\Delta E_0$
- (C) $\Delta E_0/2$
- (D) $9\Delta E_0/2$
- (E) $2\Delta E_0/3$

Resolução:

Por vezes, a energia interna é definida pela letra “E”. Considerando assim, podemos calcular a variação da energia interna deste gás no processo termodinâmico:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{final} - E_{inicial} \\ \Delta E &= \frac{3}{2}RT_{final} - \frac{3}{2}RT_{inicial} \\ \Delta E &= \frac{3}{2}R\Delta T\end{aligned}$$

Como essa variação ΔE é medida em joules por mol, para explicitar esse número mols em relação a variação de energia interna em joules:

$$\Delta E_0 = \frac{3}{2}n_0R\Delta T_0$$

Vamos chamar a nova variação na energia interna de ΔE_1 e a nova variação de temperatura ΔT_1 :

$$\Delta E_1 = \frac{3}{2}n_1R\Delta T_1$$

Sabemos que $n_1 = n_0/2$. Também sabemos que $\Delta T_1 = 3 \cdot \Delta T_0$, logo:

$$\Delta E_1 = \frac{3}{2} \frac{n_2}{2} R 3\Delta T_0$$

Enfim:

$$\Delta E_1 = 3\Delta E_0/2$$

GABARITO: A

2.2.3 – A primeira lei em sistemas fechados

Se a fronteira de um sistema não permite a transferência de matéria entre o sistema e sua vizinhança, o sistema é dito **fechado**, e a sua massa é necessariamente constante. Assim, a



transferência de energia para o sistema pode se dar unicamente pela transferência de calor e/ou trabalho:

$$(\Delta E)_{sistema} = Q + W$$

Como descrevemos anteriormente nesta aula, podemos dividir a energia do sistema em três tipos: cinética, potencial e interna. Assim:

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W$$

Comumente negligenciamos variações macroscópicas nas energias cinéticas e potencial. Voltando então para nossa equação, obtemos:

$$\Delta U = Q + W$$

Alerto novamente para a convenção de sinais, pois é comum a confusão com essa equação. ΔU é a variação de energia interna no sistema, portanto se fornecemos calor, Q , ou fazemos trabalho, W , sobre o sistema devemos contabilizar um aumento na energia interna (Q e W seriam positivos). Porém, se retiramos calor do sistema ou o sistema realiza um trabalho, estamos diminuindo a energia dele (Q e W seriam negativos).

Esta convenção é a adotada pela IUPAC e se contrapõe a **convenção clássica**, na qual: $\Delta U = Q - W$. A diferença aqui observada é o sinal negativo para o trabalho, desta forma, para as equações ficarem equivalentes, denota-se na convenção clássica o trabalho sobre o sistema (compressão) com um sinal negativo e o trabalho realizado pelo sistema (expansão) com sinal positivo.

(CESGRANRIO 2007 – Analista de pesquisa energética/EPE)

Uma massa de 5 kg de um gás, contida em um conjunto cilindro-pistão, sofre um processo no qual experimenta uma variação de energia interna de 35 kJ. Sabendo-se que nesse processo o gás transfere 3 kJ/kg de energia sob a forma de calor para o ambiente externo ao cilindro, é correto afirmar que o gás:

- (A) recebe 10 kJ/kg de energia sob a forma de trabalho.
- (B) recebe 38 kJ/kg de energia sob a forma de trabalho.
- (C) recebe 50 kJ/kg de energia sob a forma de trabalho.
- (D) fornece 4 kJ/kg de energia sob a forma de trabalho.
- (E) fornece 10 kJ/kg de energia sob a forma de trabalho.

Resolução:

Observe que o problema está em base mássica e que o gás está perdendo energia sob a forma de calor. Considerando os 5 kg:



$$Q = - \frac{3 \text{ kJ}}{\text{kg}} \times 5 \text{ kg} = -15 \text{ kJ}$$

Ou seja, o sistema está perdendo 15 kJ em forma de calor. Mesmo assim sua energia interna aumenta em 35 kJ. Aplicando a primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados:

$$\Delta U = Q + W$$

$$35 \text{ kJ} = -15 \text{ kJ} + W$$

$$W = +50 \text{ kJ}$$

Calculando o trabalho por quilograma de gás:

$$W = \frac{50 \text{ kJ}}{5 \text{ kg}} = 10 \text{ kJ/kg}$$

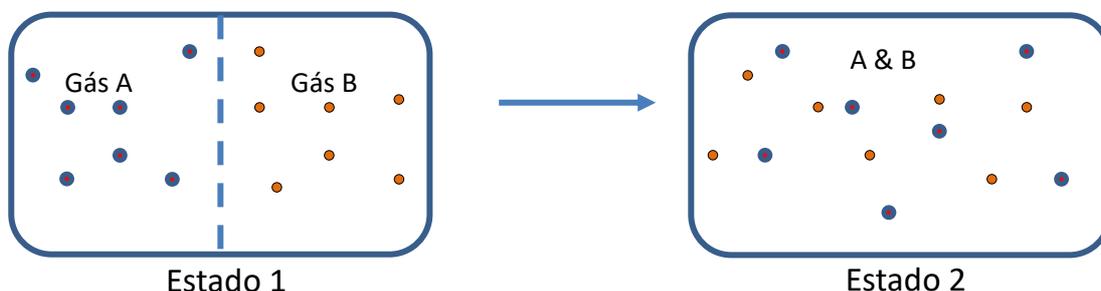
O trabalho positivo indica o gás (sistema) está absorvendo essa energia proveniente do trabalho, logo o gabarito é (A).

GABARITO: A

2.3 - A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A termodinâmica se baseia em observações da natureza para formular duas leis fundamentais. Na aula anterior, vimos que a primeira lei diz: “a energia do universo é conservada”. Para descrevermos essa lei quantitativamente, foi introduzido o conceito de energia interna (U). Similarmente, a segunda lei traduz um outro conjunto de observações da natureza e para quantificá-la introduzimos uma nova propriedade termodinâmica: **Entropia (S)**.

Primeiro vamos examinar alguns exemplos nos quais a segunda lei está baseada. Imagine que botamos um copo com água fervendo em uma sala a 25°C (estado 1). Com o tempo observamos que a água esfria até atingir a temperatura do ambiente (estado 2). Note que espontaneamente o sistema vai do estado 1 para 2, mas ele jamais irá do 2 para 1 espontaneamente. Agora tome como exemplo dois gases distintos, A e B, em um recipiente. No começo eles estão separados por uma barreira (estado 1), mas ao removermos essa barreira observamos que eles se misturam completamente (estado 2). Veja a figura:



Veja que nesses exemplos a primeira lei não diz nada sobre qual direção o sistema tomará espontaneamente. Entretanto, você pode até mesmo por intuição perceber uma **direcionalidade** em cada processo. Em outros casos essa direcionalidade não é tão óbvia e a segunda lei nos permitirá prever qual caminho o processo tomará espontaneamente.

Dessas observações tiramos nosso primeiro enunciado da segunda lei:

Enunciado 1: É impossível um processo consistir **unicamente** na transferência de calor de um nível de temperatura para outro nível com temperatura superior.

Veja que foi feita uma ressalva pelo termo “unicamente”, pois sabemos que existem processos como o feito pelo ar-condicionado, capaz de resfriar uma sala ao “jogar” o calor para o ambiente externo (que possui temperatura mais elevada). Entretanto esse é um processo cíclico composto por mais de uma etapa e não possui esse único efeito.

Um outro enunciado nos traz noção da diferente qualidade de energia entre o calor e o trabalho. Trabalho é facilmente transformado em energia: por exemplo, se empregamos trabalho para acelerar uma massa convertemos facilmente o trabalho em energia cinética. Por outro lado, o calor é uma forma de energia muito mais “desorganizada”, lembre-se que nos motores de carros a maior parte da energia liberada pelo combustível é perdida pelo calor dissipado. Com isso concluímos que o calor é intrinsecamente uma forma de energia menos útil do que o trabalho.

A partir dessas constatações podemos elaborar um outro enunciado para a segunda lei:

Enunciado 2: É impossível a existência de um processo que unicamente converta todo o calor absorvido por um sistema em trabalho realizado pelo sistema.

A segunda lei não proíbe a produção de trabalho a partir de calor, porém ela coloca um limite na **eficiência da conversão** de calor adicionado para trabalho realizado.

1.3.1 - Processos reversíveis e irreversíveis

O conceito de reversibilidade de um processo é fundamental para o entendimento de alguns conceitos da termodinâmica que desenvolveremos a seguir. Definimos um **processo reversível** se, após o acontecimento do processo, ele puder ser retornado exatamente ao estado original sem nenhum efeito na vizinhança. Ou seja, ele é capaz de voltar ao estado original como se o processo nunca tivesse acontecido. Trata-se de uma idealização de processo, no qual não há perdas por atrito e exige-se que a força motriz seja infinitesimalmente pequena.

Acontece que processos reais, que acontecem no nosso mundo, não são reversíveis. Pois existe fricção (atrito) e o processo ocorre devido a ação de forças motrizes finitas. Tais processos são denominados **processos irreversíveis**.

1.3.2 - Entropia

A entropia pode ser entendida, em termos do comportamento microscópico das moléculas, como o grau de “desordem” do sistema. Você pode entender essa desordem como uma maior dispersão das moléculas, uma desorganização. Vamos partir desse conceito para obter uma equação matemática que nos permita realizar cálculos. Considere um sistema fechado no qual energia só pode ser transferida através de calor ou trabalho, como um cilindro de gás dotado de um pistão móvel. Se transferirmos energia através de trabalho ao mover o pistão, essa transferência ocorre de forma bem direcionada (as moléculas se movem com uma mesma velocidade e direção. Por outro lado,



energia transmitida através de calor se dá pelo gradiente de temperatura, que pode ser relacionada ao movimento aleatório das moléculas (e, portanto, pode ser tida como uma forma desordenada de transferência de energia). Os efeitos da transferência por trabalho é ordenado e direcionado e não deve afetar a entropia. Mas no caso do calor podemos relacionar a desordem desta transferência com a entropia.

Na sua forma diferencial, a variação de entropia de um sistema que sofre um processo reversível é igual ao incremento de calor absorvido dividido pela temperatura.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Integrando, obtemos:

$$\Delta S = \int_{inicial}^{final} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Para a entropia ser considerada uma propriedade termodinâmica, a variação de entropia de um estado inicial até um estado final deve ser a mesma não importa qual caminho seja escolhido. Essa é a definição de uma **função de estado**, ou seja, estas propriedades dependem apenas do estado final e inicial do sistema, independentemente do caminho percorrido pelo sistema entre esses dois estados. Assim, mesmo em um processo irreversível poderemos calcular a variação de entropia pela equação descrita anteriormente, pois basta tomarmos um processo reversível qualquer que tenha o mesmo estado inicial e final. A variação de entropia deve ser a mesma independente dos caminhos tomados serem diferentes.



TOME NOTA!

Uma função de estado depende apenas do estado do sistema em qualquer momento, não do caminho usado para colocar o sistema nesse estado.

Um processo reversível é uma idealização e representa o caso limite em que o processo é “perfeitamente executado”. Eles representam a melhor eficiência possível e servem como parâmetro para processos irreversíveis que encontramos no mundo real. Essa perda de eficiência ocorre pelo fato de parte da energia ser dispersada, sob a forma de calor, aumentando a entropia do universo. Lembre-se que o universo é compreendido pelo **sistema mais** sua **vizinhança** (todo o resto). Para um processo reversível temos que $(\Delta S)_{univ} = 0$, enquanto para um irreversível $(\Delta S)_{univ} > 0$. Generalizando para todos os casos:

$$(\Delta S)_{univ} \geq 0$$

Com isso concluímos que a entropia do universo está sempre aumentando e nunca é capaz de diminuir. Vamos escrever, então, o último enunciado que podemos extrair da segunda lei da termodinâmica:

Enunciado 3: Para qualquer processo reversível, a entropia do universo permanece igual, enquanto para um processo irreversível a entropia do universo aumenta.



Dados todos esses novos conceitos, somos capazes de resolver um número muito grande de questões que envolvem as leis da termodinâmica.

(CESGRANRIO 2010.1 – Engenheiro de Petróleo Júnior / Petrobras)

Acerca da propriedade entropia, analise as afirmativas a seguir.

I – A variação da entropia de um sistema fechado é a mesma para todos os processos entre dois estados especificados.

II – A entropia de uma quantidade fixa de um gás perfeito aumenta em toda compressão isotérmica.

III – Um corolário da segunda lei da termodinâmica estabelece que a variação de entropia de um sistema fechado deve ser maior que zero ou igual a zero.

Está correto o que se afirma em

- (A) I, apenas.
- (B) II, apenas.
- (C) I e II, apenas.
- (D) I e III, apenas.
- (E) I, II e III.

Resolução:

(I) CORRETA: A entropia é uma função de estado, por isso não depende do caminho termodinâmico percorrido. Assim, estando os dois estados especificados, a variação de entropia será a mesma para qualquer processo que seja

(II) INCORRETA: A entropia de um gás perfeito irá **diminuir** no caso de uma compressão isotérmica. Isso porque a organização das moléculas é maior quando elas estão compactadas em um volume pequeno. Lembre-se que a entropia é uma medida da desordem das moléculas.

(III) INCORRETA: Um dos corolários da segunda lei diz que:

“Para qualquer processo reversível, a entropia do universo permanece igual, enquanto para um processo irreversível a entropia do universo aumenta.”

Ou seja, a variação da entropia do UNIVERSO deve ser igual a zero ou maior que zero. Como consequência, se o sistema fosse **ISOLADO** isso também seria verdade. Pois:

$$(\Delta S)_{univ} \geq 0$$

$$(\Delta S)_{sistema} + (\Delta S)_{vizinhança} \geq 0$$

Como não há troca de calor ou de matéria com a vizinhança, a entropia desta permanece inalterada: $(\Delta S)_{vizinhança} = 0$. Logo:

$$(\Delta S)_{sistema\ isolado} \geq 0$$



GABARITO: A

2.4 - FUNÇÕES DE ESTADO E CICLOS TERMODINÂMICOS

Vamos observar novamente a definição matemática da primeira lei da termodinâmica:

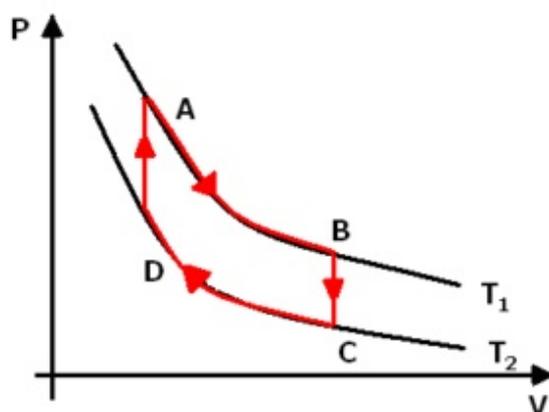
$$\Delta U = Q + W$$

Veja que não utilizamos delta (Δ) para as variáveis Q e W , isso porque elas se referem a uma quantidade de energia que é transferida. O uso do delta é reservado as **funções de estado**, que **dependem somente do estado em que o sistema se encontra**, de tal forma que elas **independem** do caminho percorrido pelo sistema.

Por exemplo, imagine que o sistema sai do **estado 1** para o **estado 2**, com um aumento de energia interna igual a $\Delta U = 50 \text{ kJ}$. Independentemente do caminho tomado, a variação da energia interna desse sistema será igual a 50 kJ. Se fornecemos uma quantidade de trabalho $W = 25 \text{ kJ}$ e de calor $Q = 25 \text{ kJ}$, atingiremos $\Delta U = 50 \text{ kJ}$. Mas se escolhemos outro caminho termodinâmico, com $W = 10 \text{ kJ}$ e $Q = 40 \text{ kJ}$, chegaremos no mesmo estado 2 ao final! Por isso dizemos que o **calor e o trabalho são funções do caminho** e seus valores dependem das transições específicas que ocorrem entre dois estados. Já energia interna, entalpia, temperatura, pressão e volume são exemplos de **funções de estado**, ou seja, **não dependem do caminho termodinâmico percorrido**.

2.3.1 - Ciclos termodinâmicos

Ciclos termodinâmicos descrevem um conjunto de processos pelos quais o sistema passa tal que o sistema retorna ao mesmo estado que estava inicialmente. Tipicamente estes ciclos são usados para produzir trabalho/potência ou então para promover refrigeração (nesse caso energia é consumida). A vantagem de executar um ciclo é que, por voltar ao estado inicial, podemos repeti-lo continuamente. Existem diferentes tipos de ciclos, incluindo o ciclo de Carnot, que representa a maior eficiência possível de ser atingida em um ciclo. Veja um gráfico que representa esse comportamento para o ciclo de Carnot:



Fonte: <http://www.infoescola.com/>



Note que existem quatro etapas no processo: $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow D$ e finalmente $D \rightarrow A$. Veja que o processo retorna ao estado A pronto para um novo ciclo.

Uma máquina térmica opera sob um ciclo termodinâmico, absorvendo calor e produzindo trabalho. Sua eficiência é então definida como:

$$\eta \equiv \frac{\text{Saída de trabalho líquido}}{\text{Calor Absorvido}} = \frac{|W|}{|Q_Q|}$$

Usamos os valores em módulo para garantir que a eficiência seja sempre um valor positivo, além de ser sempre um valor entre 0 e 1 (ou entre 0 e 100%). Além disso, o trabalho líquido produzido por uma máquina térmica é dado por:

$$|W| = |Q_Q| - |Q_F|$$

(FUNCERN 2014 – Professor/IFRN)

Um gás mantido em uma câmara fechada foi aquecido pelo recebimento de 30 kJ de calor a volume constante. Em seguida, sofreu uma expansão adiabática, voltando à pressão inicial. Por último, o gás foi resfriado a pressão constante, pela retirada de 20 kJ de calor, até que seu volume fosse igual ao que tinha antes do aquecimento. Portanto, o valor, em módulo, da energia envolvida nesse processo sob a forma de trabalho é de

- A) 20 kJ.
- B) 10 kJ.
- C) 25 kJ.
- D) 50 kJ.

Resolução:

Veja que ao final do processo o sistema volta a exatamente ao mesmo estado em que iniciou, com a mesma pressão e mesmo volume. Logo, podemos concluir que a variação de energia interna nesse processo é nula ($\Delta U = 0$). Assim podemos fazer uso da primeira lei da termodinâmica para um sistema fechado, tal como esse:

$$\Delta U = Q + W$$

Atente que temos dois processos que envolvem transferência de calor, um recebimento de 30 kJ e uma retirada de 20 kJ. Portanto, um calor líquido de 10 kJ é fornecido ao sistema ($Q = 10 \text{ kJ}$). Logo:

$$0 = 10 \text{ kJ} + W$$

$$W = -10 \text{ kJ}$$

Como a resposta exigida é em módulo, concluímos que a resposta é a alternativa B.



GABARITO: B

(CESGRANRIO 2018 – Engenheiro de Petróleo Júnior / Petrobras)

Uma máquina térmica opera em ciclos retirando calor $Q_1 = 300 \text{ J}$ de uma fonte térmica quente, $T_1 = 600 \text{ K}$, e rejeitando $Q_2 = 200 \text{ J}$ em uma fonte fria $T_2 = 300 \text{ K}$, a cada ciclo, em que a diferença entre esses valores corresponde ao trabalho produzido por ciclo.

Dado que as únicas trocas de calor da substância de trabalho da máquina com as fontes externas são essas duas descritas acima, qual é o rendimento térmico da máquina?

- (A) 0
- (B) 1
- (C) 1/2
- (D) 1/3
- (E) 2/3

Resolução:

A **eficiência térmica** da máquina é definida como a razão entre o **trabalho líquido produzido** e o **calor absorvido**. Logo:

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_Q|} = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{|Q_Q|}$$

Assim:

$$\eta = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{|Q_Q|} = \frac{300 \text{ J} - 200 \text{ J}}{300 \text{ J}}$$

$$\eta = \frac{100}{300} = \frac{1}{3}$$

GABARITO: D

Sabemos que boa parte da energia produzida no Brasil advém de hidroelétricas, entretanto também são de grande importância as usinas termoelétricas, que dependem da queima de combustíveis para a produção de energia. Veremos a seguir como essa conversão é feita.

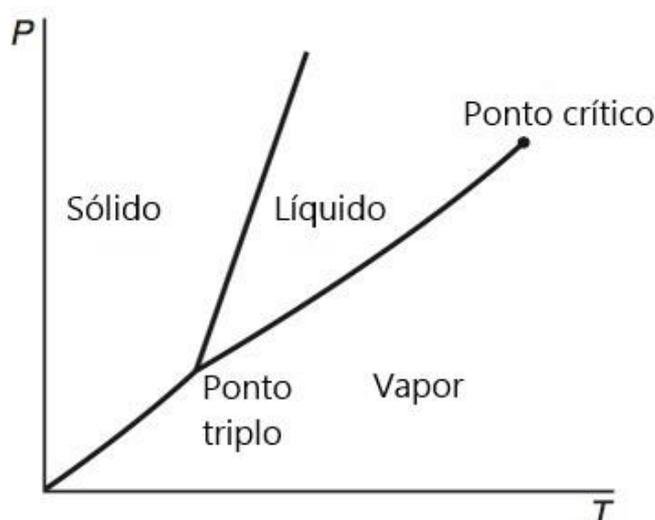
Apesar da melhora no projeto de equipamentos, a eficiência de conversão nessas plantas não chega perto dos 100%. A realidade é que dificilmente ultrapassa os 35% (consequência da segunda lei). O ciclo termodinâmico que apresenta a maior eficiência possível é o ciclo de Carnot. Trata-se de um ciclo idealizado e difícil de ser posto em prática, mas serve como base para avaliação de outros ciclos termodinâmicos e por isso vamos estudá-lo em breve. Antes, vamos ver como as diferentes propriedades termodinâmicas de uma substância podem ser expressas graficamente para nos dar informações sobre essa substância que estará envolvida no ciclo termodinâmico.



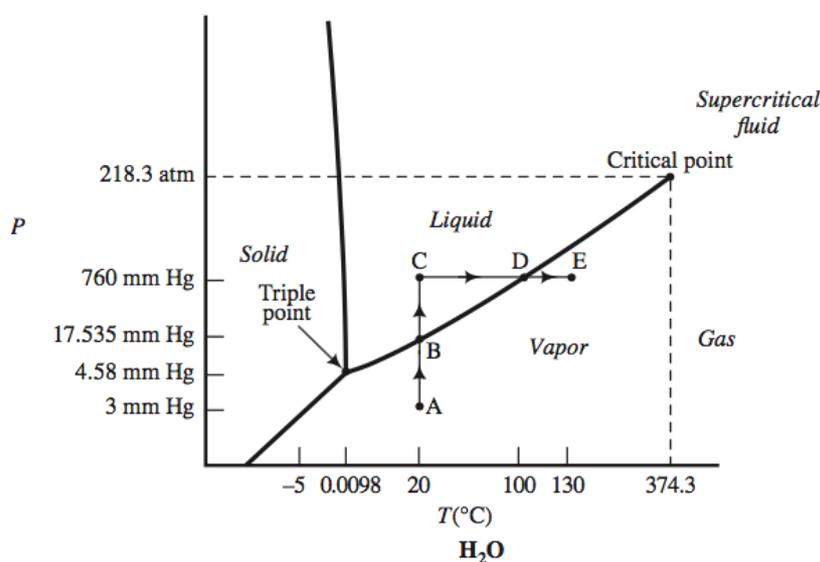
2.3.2 - Diagramas de fase para substâncias puras

Usualmente uma substância pura no equilíbrio existe inteiramente como um sólido, um líquido ou um gás; mas a certas temperaturas e pressões, duas ou mesmo três fases podem coexistir. Por exemplo, água pura é um vapor a 20°C e 3 mmHg e um líquido a 20°C e 760 mmHg, mas a 100°C e 760 mmHg pode ser um vapor, um líquido ou uma mistura dos dois. Na particular temperatura de 0,0098°C e pressão de 4,58 mmHg temos o ponto triplo da água, no qual sólido, líquido e gás podem coexistir.

Expressamos graficamente as fases que uma substância pode assumir a depender das variáveis do sistema através de **diagramas de fase**. O mais comum de todos e o que trabalharemos neste tópico introdutório é o gráfico pressão versus temperatura.



Vejamos então o diagrama PT (pressão vs temperatura) da água:



Fonte: Felder, R.M. Elementary Principles of Chemical Process. 2016.



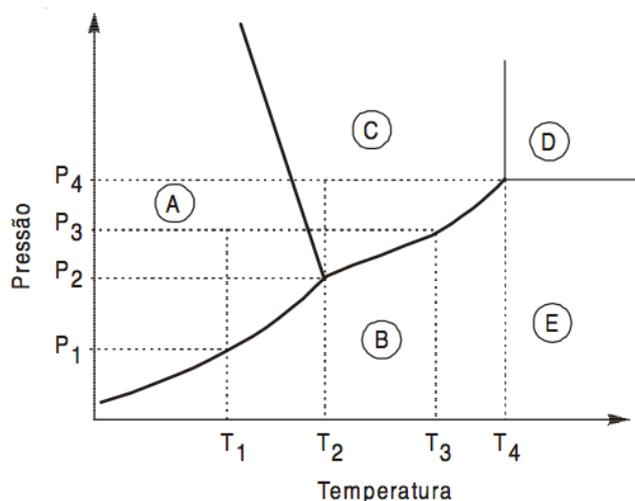
As fronteiras (linhas) entre duas fases representam pressões e temperaturas nas quais duas fases podem existir. Por exemplo, a linha que vai do “**ponto triplo**” até o “**ponto crítico**” representa as condições nas quais o equilíbrio líquido-vapor existe, pois esta linha está exatamente entre as fases líquido e vapor.

Vários termos familiares podem ser definidos em referência ao diagrama de fases:

1. Para cada coordenada (T, P) que se encontra sobre a curva de equilíbrio líquido-vapor para uma determinada substância, P é a **pressão de vapor** da substância a temperatura T, e T é o **ponto de ebulição** da substância a pressão P.
2. O **ponto de ebulição normal** da substância é o ponto de ebulição para $P=1$ atm.
3. O **ponto de fusão ou ponto congelamento**, à uma pressão P, é a temperatura T da coordenada (T,P) que cai sobre a curva do equilíbrio sólido-líquido.
4. O **ponto de sublimação**, à uma pressão P, é a temperatura T da coordenada (T,P) que cai sobre a curva do equilíbrio sólido-vapor.
5. O **ponto triplo** é aquele no qual as fases sólida, líquida e vapor podem coexistir.
6. O **ponto crítico** se localiza ao final da curva do equilíbrio líquido-vapor. Se a temperatura e pressão forem maiores do que nesse ponto a substância terá um comportamento denominado de **supercrítico**. Nele não temos duas fases, mas sim apenas uma única, com propriedades mistas entre líquido e gás.

(FCC 2007 – Analista: Engenheiro Químico/MPU)

Considere as afirmativas e a figura abaixo, que representa o diagrama de fases para uma substância pura.



- I. As regiões A, D e E representam regiões em que a substância seria um sólido, um fluido supercrítico e um gás, respectivamente.
- II. A temperatura e a pressão do ponto triplo desta substância são T_4 e P_4 .
- III. Se esta substância estiver inicialmente na temperatura e na pressão T_1 e P_3 , ao elevar-se a temperatura até T_2 , mantendo a pressão constante, muda-se o estado de agregação da substância de sólido para líquido.

- IV. A pressão P_1 é a pressão de liquefação na temperatura T_1 , para esta substância.
V. A temperatura T_3 é a temperatura de ebulição desta substância na pressão P_3 .

É correto o que se afirma APENAS em:

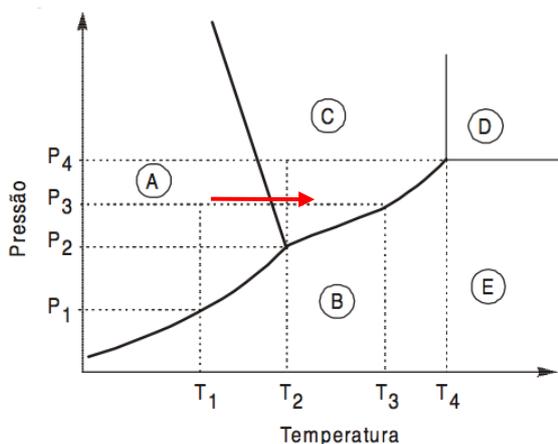
- (A) III, IV e V.
(B) II, III e V.
(C) I, II e IV.
(D) I, III e V.
(E) II e V.

Resolução:

(I) **CORRETA:** Exato. Na região A o estado de agregação é sólido. Na região D consiste em condições de temperatura e pressão além do ponto crítico, caracterizando o fluido supercrítico. Enquanto na região E corresponde a região de gás.

(II) **INCORRETA:** A temperatura e a pressão do ponto triplo desta substância são T_2 e P_2 !

(III) **CORRETA:** A transição descrita corresponde a uma mudança da região A para a região C, ou seja, do sólido para o líquido.



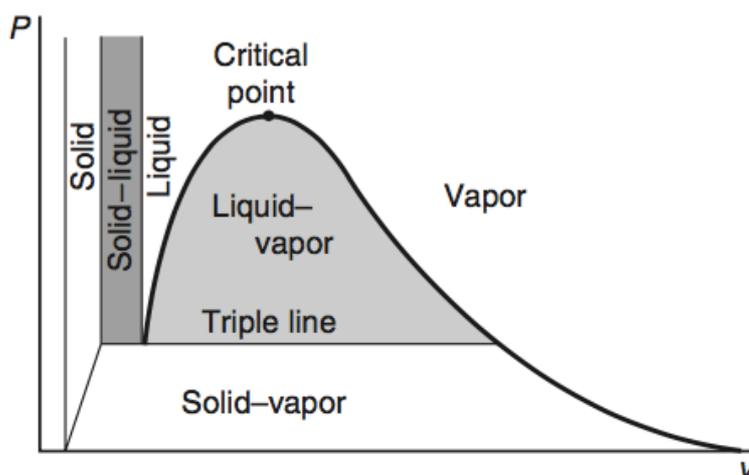
(IV) **INCORRETA:** A pressão P_1 é a pressão de sublimação na temperatura T_1 , para esta substância. Pois essas condições encontram-se na porção do equilíbrio sólido-vapor do diagrama de fases.

(V) **CORRETA:** Perfeitamente. A porção da curva que divide as regiões B e C refere-se ao equilíbrio líquido-vapor. Ou seja, os pontos dessa curva correspondem ao ponto de ebulição da substância.

GABARITO: D

Existem outros diagramas termodinâmicos que trazem informações importantes sobre as substâncias puras. Vejamos a seguir o **diagrama PV (Pressão vs Volume)**.

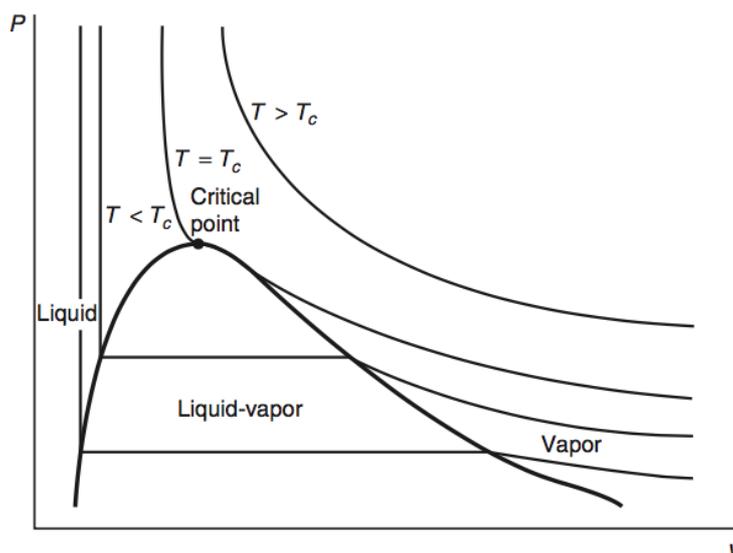
Observe o diagrama abaixo onde v representa o volume molar (L/mol).



Fonte: Koretsky, M.D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2012.

Em um diagrama PV, as fronteiras entre as fases tornam-se regiões nas quais duas fases coexistem em equilíbrio. Observe as regiões: líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido. Veja também que o ponto triplo agora é representado por uma linha, a linha tripla.

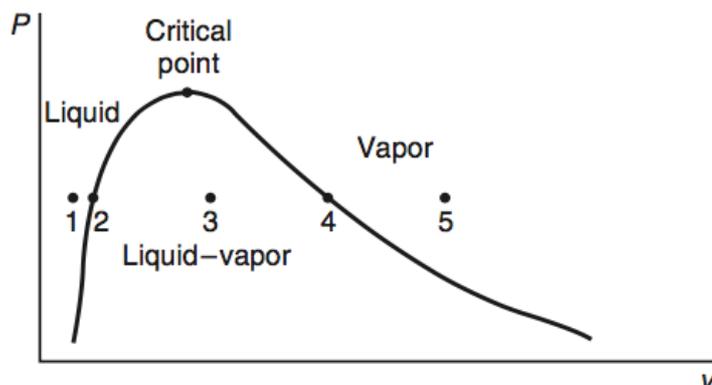
Isotermas são curvas que representam o comportamento termodinâmico a temperatura constante. Vamos exibir algumas no diagrama PV abaixo, com destaque para as regiões de líquido, líquido-vapor e vapor:



Fonte: Koretsky, M.D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2012.

T_c representa a **temperatura crítica**, ela é fundamental para diferenciar o comportamento termodinâmico. Acima dela não existe mais vapor, líquido ou equilíbrio líquido vapor (a substância se comporta de forma intermediária). Observe que em temperaturas $T > T_c$ a isoterma não cruza a fronteira entre fases, isso porque um fluido a uma temperatura e pressão maior que as do ponto crítico é dito **supercrítico** e nestes casos só é possível existir uma fase.

Já quando $T < T_c$ dizemos que a temperatura é **subcrítica** e observamos a existência do equilíbrio entre as fases líquido e vapor na região que se encontra abaixo da curva em forma de domo. Veja que a isoterma é completamente horizontal nesta região, isso por que uma substância pura evapora a temperatura constante. Observe o exemplo de processo:



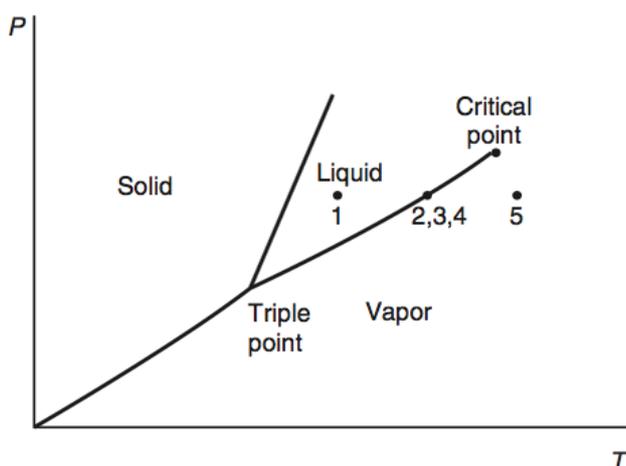
Fonte: Koretsky, M.D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2012.

Entre os pontos 2,3 e 4 temos um processo isotérmico (evaporação). No **ponto 2** temos o chamado **líquido saturado**, ele está fervendo e na iminência de evaporar. A medida que fornecemos energia para o sistema vamos caminhando para o **ponto 3**, onde metade do líquido evaporou e formou uma fase vapor. Enquanto que o **ponto 4** temos a completa transformação em vapor, referimos ao vapor nesse estado como **vapor saturado**.

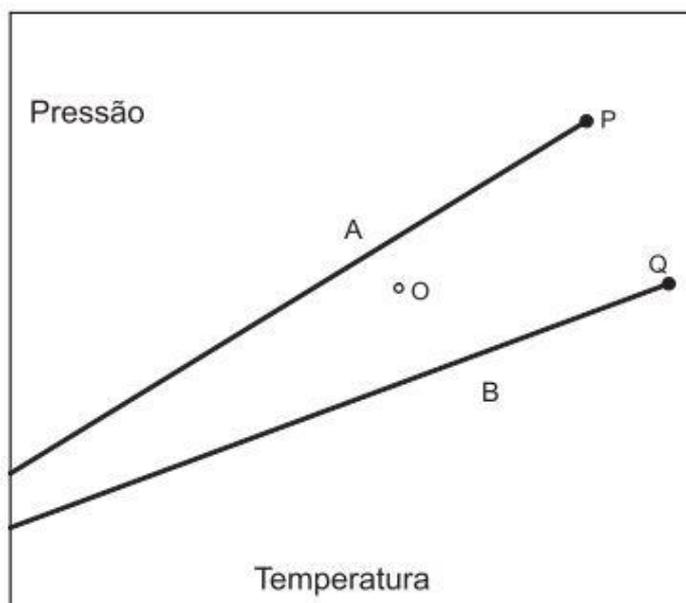
Observe a variação do volume molar neste caso. Como esperado o líquido ocupa um volume bem menor do que o vapor. No caso do ponto 3 (ou outros pontos intermediários entre 2 e 4) o volume molar exibido representa uma média ponderada entre o volume molar do líquido e do vapor. Portanto, quanto mais líquido estiver presente mais o volume molar se aproxima do valor do líquido saturado, enquanto quanto mais vapor mais este volume se aproxima do volume molar do vapor saturado.

Se no ponto 2 diminuirmos a temperatura, a pressão constante, chegamos no **ponto 1**, que chamamos de **líquido subresfriado**. Por outro lado, se do ponto 4 aquecemos o vapor, chegamos no **ponto 5**, o **vapor superaquecido**.

Por fim, vou pôr aqui o diagrama PT com 5 pontos assinalados que representam esses mesmos casos discutidos. Desta forma, você pode fazer uma comparação.



(CESGRANRIO 2010.2 – Engenheiro de Petróleo Júnior / Petrobras)



A figura acima representa, em uma escala especial, a curva de pressão de vapor de duas substâncias A e B em função da temperatura. Nesse contexto, analise as afirmativas a seguir.

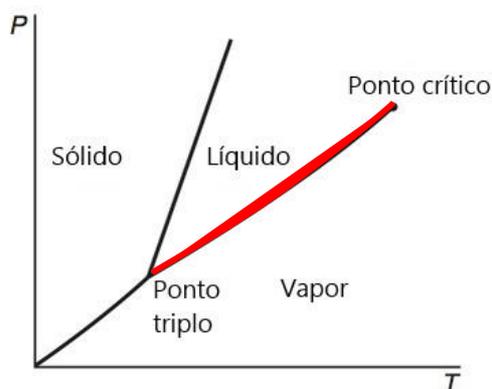
- I - A substância A é mais volátil do que a substância B.
- II - A substância A será um líquido sub-resfriado, e a substância B um vapor superaquecido, se o ponto O representar a pressão e a temperatura do sistema.
- III - Os pontos P e Q representam, respectivamente, os pontos críticos das substâncias A e B.

Está correto o que se afirma em

- (A) III, apenas.
- (B) I e II, apenas.
- (C) I e III, apenas.
- (D) II e III, apenas.
- (E) I, II e III.

Resolução:

Trata-se do diagrama PT, em que se representa a pressão de vapor das substâncias para uma dada temperatura. Assim, está sendo representado somente o segmento do gráfico que representa a curva de vaporização, que separa as regiões de líquido e de vapor. Ou seja, a curva que vai do ponto triplo até o ponto crítico no diagrama:



(I) **CORRETA:** A curva da substância A mostra que ela apresenta pressão de vapor sempre superior em relação à substância B. Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil é a substância.

(II) **INCORRETA:** É exatamente o inverso, pois **acima da curva** existe **líquido** e **abaixo dela** temos **vapor**. Como o ponto O está abaixo da curva da substância A, logo “A” será um vapor superaquecido, enquanto a substância B será um líquido sub-resfriado.

(III) **CORRETA:** Exatamente. Ao final da curva de pressão de vapor em um diagrama Pressão x Temperatura, encontra-se o ponto crítico da substância.

GABARITO: C

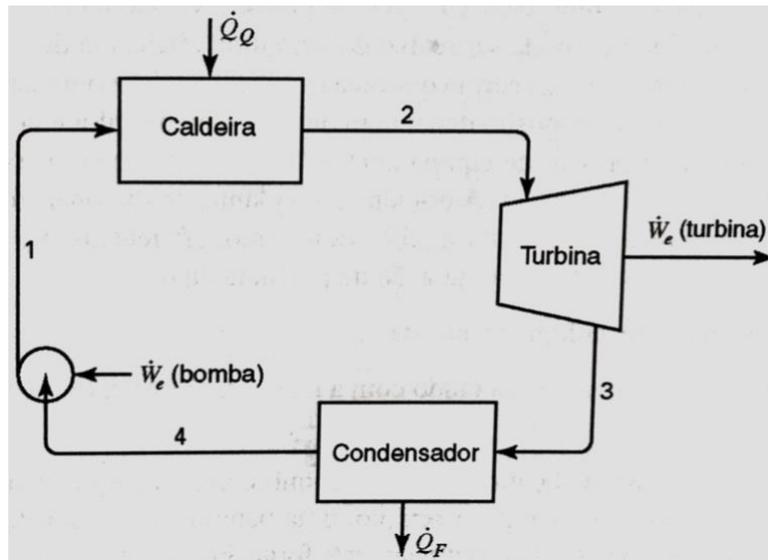
2.3.3. Máquinas térmicas e a máquina de Carnot

Máquinas térmicas são todos os dispositivos ou máquinas que **produzem trabalho a partir de calor em um processo cíclico** (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007). Por exemplo, uma usina termoelétrica é uma máquina térmica que usa o vapor d'água como fluido de trabalho. Ela queima combustível que aquece a água, fazendo com que a energia do vapor a alta pressão seja aproveitada por uma turbina. Posteriormente a água retorna ao seu estado inicial, quando será novamente aquecida por mais combustível. Conseguiu perceber o ciclo? Vamos detalhar as etapas em sua forma mais simples:

- I. Água líquida, vinda de um condensador, é bombeada para o interior de uma caldeira a alta pressão.
- II. Calor de um combustível é transferido para a água no interior da caldeira, levando-a ao estado vapor com temperatura elevada e na pressão da caldeira.
- III. Energia é transferida como trabalho no eixo, por exemplo como uma turbina com pás giratórias. O vapor d'água se expande e perde energia (assim como pressão e temperatura), que é aproveitada para girar a turbina.

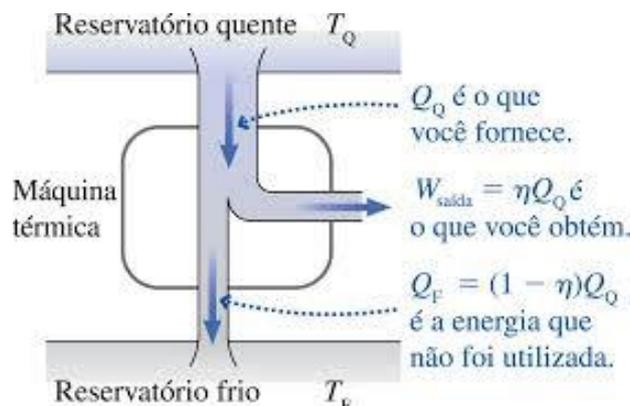
IV. O vapor que sai da turbina (já com pouca energia) é condensado ao transferir energia para a vizinhança, produzindo água líquida que será usada para retomar o ciclo.

Vejamos a seguir esquematicamente:



Fonte: Smith, J.M.; Van Ness, H.C., Abbott, M.M. (2007). Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química.

Em qualquer máquina térmica teremos presente a absorção de calor a altas temperaturas (\dot{Q}_Q) e a rejeição de calor a temperaturas mais baixas (\dot{Q}_F). Resulta deste processo a produção de trabalho. Chamamos **reservatório quente** (ou fonte quente) aquele responsável por fornecer o calor \dot{Q}_Q e **reservatório frio** (ou fonte fria) aquele no qual descartamos o calor residual \dot{Q}_F , que não foi aproveitado para a produção de trabalho \dot{W}_e . Veja:



Assim, resulta da primeira lei (balanço de energia):

$$|W| = |Q_Q| - |Q_F|$$

$|W|$ é o módulo do trabalho líquido. Note que para o funcionamento do ciclo precisamos de uma bomba em funcionamento, exigindo consumo trabalho (\dot{W}_e) pelo nosso sistema. Ou seja, nosso

objetivo com o ciclo é produzir trabalho, mas uma parte do que é produzido deve ser descontada do que é consumido pela bomba (é um consumo comparativamente pequeno).

A **eficiência térmica** da máquina é definida como a razão entre o **trabalho líquido produzido** e o **calor absorvido**. Logo:

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_Q|} = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{|Q_Q|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_Q|}$$

Os símbolos de módulo são usados para evitar confusões com as convenções para os sinais de trabalho e calor. A eficiência (η) é um número que varia de 0 a 1, ou então de 0 a 100%. Veja que para a maior eficiência possível (100%) precisamos que o calor rejeitado na fonte fria seja igual a zero ($Q_F = 0$), entretanto nenhum processo real consegue chegar a esse resultado. Daí temos um dos enunciados da segunda lei da termodinâmica que vimos em aula anterior. Vou repetir aqui:

Enunciado da 2ª lei: É impossível a existência de um processo que unicamente converta todo o calor absorvido por um sistema em trabalho realizado pelo sistema.

Agora, se a eficiência de 100% não é possível, qual seria a eficiência máxima que uma máquina térmica poderia atingir? Lembra quando estudamos processos reversíveis? Aqueles em que não há qualquer perda por atrito e o processo é “perfeitamente” executado. Pois bem, uma máquina térmica que opera de forma completamente reversível é chamada de **máquina de Carnot**. Trata-se de uma máquina ideal que apresenta a **maior eficiência termodinamicamente possível**.

Para o ciclo de Carnot, é possível comprovar que a seguinte igualdade é válida:

$$\frac{T_F}{T_Q} = \frac{Q_F}{Q_Q}$$

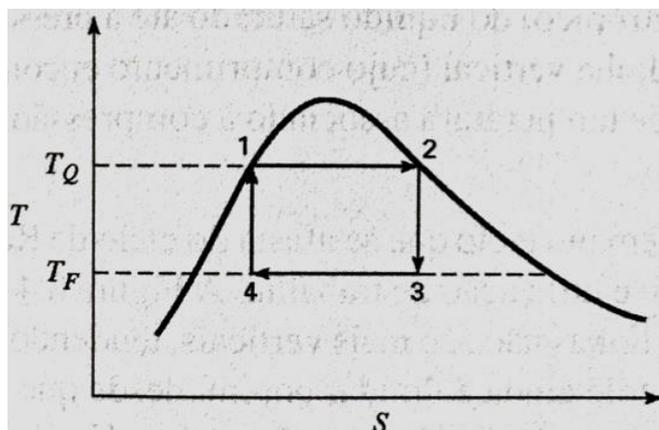
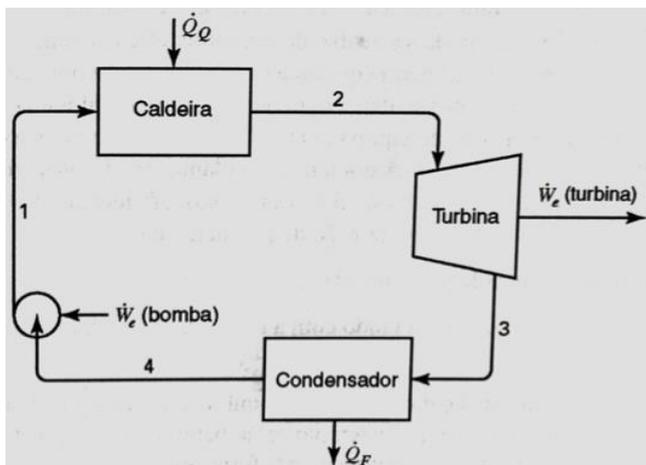
Por isso, a **eficiência térmica** desta máquina é dada por:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

Veja que, para o ciclo de Carnot, a eficiência depende apenas dos níveis de temperatura! Independe até mesmo da substância utilizada na máquina.

As quatro etapas do ciclo de Carnot são todas reversíveis, sendo duas delas adiabáticas e as outras duas isotérmicas. Vejamos o diagrama TS deste ciclo aplicado na mesma planta de potência que já vimos:





Fonte: Smith, J.M.; Van Ness, H.C., Abbott, M.M. (2007). *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*.

- **Etapa 1 → 2:** É o processo de vaporização que ocorre na caldeira, no qual água líquida saturada absorve calor na temperatura constante T_Q e passa ao estado de vapor saturado. Observe no diagrama TS que o processo é de fato **isotérmico e no ponto 1 temos o líquido saturado (extremidade esquerda do domo) enquanto que no ponto 2 chegamos ao vapor saturado (extremidade direita do domo)**.
- **Etapa 2 → 3:** Expansão **adiabática** e reversível do vapor saturado, que vai para a região bifásica representada pelo ponto 3, produzindo uma mistura de líquido e vapor saturados a T_F .
- **Etapa 3 → 4:** Um processo **isotérmico na temperatura T_F que leva a condensação da maior parte do vapor no condensador. Note que ele reduz a entropia e faz o fluido se aproximar a parte esquerda do domo (onde temos líquido saturado)**.
- **Etapa 4 → 1:** Traz o ciclo de volta a sua origem por meio de um processo **adiabático** e reversível. Trata-se de uma compressão representada no caso pela bomba.

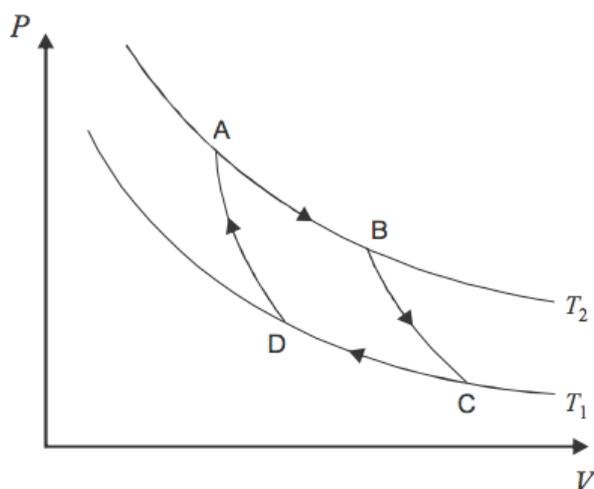
Veja que todas as etapas **adiabáticas** são também **isentrópicas**. Você pode observar isso tanto no gráfico TS quanto analisando pela definição de entropia:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Vimos essa definição ao estudar a segunda lei e sabemos que é válida para um processo em que o calor seja trocado reversivelmente. Se $dQ_{rev} = 0$ então $dS = 0$. Ou seja, não há variação de entropia (isentrópico).

Como você pode ver, temos uma riqueza muito grande de teoria termodinâmica nos ciclos de máquinas térmicas. Vamos então resolver um problema.

(CESPE 2013 – Perito Criminal/Polícia Federal)



No ciclo de Carnot, ilustrado acima, no gráfico de pressão (P) versus volume (V), ocorrem processos reversíveis que passam pelos estados A, B, C e D. Considerando que as curvas do gráfico apresentam o comportamento de um gás ideal em um sistema fechado, que os processos BC e DA são adiabáticos e que AB e CD são isotérmicos, ocorrendo nas temperaturas T_2 e T_1 , respectivamente, julgue os itens subsequentes.

Q4. O calor transferido durante o processo AB pode ser determinado pela expressão $Q_{AB} = nRT_2 \ln(V_B/V_A)$ em que n é quantidade de matéria, V_A e V_B os volumes do gás nos pontos A e B, respectivamente, e R a constante universal dos gases.

Q5. A variação da entropia para o sistema e suas vizinhanças, após o gás percorrer o ciclo acima e retornar ao estado inicial A, é nula.

Q6. O trabalho e o calor não são funções de estado, diferentemente da energia interna, que depende somente do estado em que se encontra o sistema.

Q7. Nas condições especificadas, se T_1 for menor do que T_2 , o rendimento desse ciclo será de 100%.

Resolução:

(Q4) CORRETA: Neste ciclo de Carnot a etapa AB é isotérmica. Como fica a lei para uma transformação isotérmica de um gás ideal? Como vimos, o balanço de energia em um sistema fechado é:

$$\Delta U = Q + W$$
$$Q = -W$$

ΔU é igual a zero pois para um gás ideal a energia interna depende somente da temperatura. Como a temperatura é constante, U também será. Agora podemos calcular o calor trocado usando a definição de trabalho:

$$Q = -W = -\left(-\int_{V_A}^{V_B} P dV\right)$$

Para um gás ideal: $P = \frac{nRT}{V}$

$$Q = \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

$$Q = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Como o processo ocorre a temperatura T_2 , a temperatura T referida nesta equação é igual a T_2 .

Gostaria de fazer alguns comentários sobre esse item. A CESPE primeiramente deu o gabarito como ERRADA, entretanto depois reconheceu que estava correta e findou anulando a questão. Então veja que até mesmo a CESPE se enrolou nesse problema. Mas não tem mistério! Você deve ser capaz de escrever a primeira lei e chegar a conclusão que para um gás ideal em processo isotérmico teremos: $Q = -W$. Daí é só aplicar a definição de trabalho junto com a equação de estado dos gases ideais $PV = nRT$.

(Q5) CORRETA: Afirmativa perfeita, os processos são todos reversíveis. Logo a segunda lei garante que nesses processos a entropia do universo não se altera $(\Delta S)_{univ} = 0$. Veja que em duas etapas a entropia do sistema muda (pois somente as outras duas são isentrópicas), mas o sistema sempre volta a mesma entropia com que começa o ciclo.

(Q6) CORRETA: Exato, lembre-se bem disso! Calor e trabalho não são funções de estado pois elas dependem do caminho termodinâmico percorrido, diferente de outras propriedades como energia interna e entalpia. Vou dar um exemplo para esclarecer essa diferença: suponha que temos água em um cilindro dotado de pistão, vamos aquecer essa água de forma que a variação de energia interna seja:

$$\Delta U = 20 \text{ kJ}$$

Existem infinitas formas de obter essa variação de energia interna, ou seja, infinitos caminhos. Eu posso fornecer uma quantidade de calor $Q = 20 \text{ kJ}$ e não produzir trabalho $W = 0$. A primeira lei fornece:

$$\Delta U = Q + W = 20 \text{ kJ} + 0 = 20 \text{ kJ}$$

Também posso fornecer uma quantidade de calor $Q = 50 \text{ kJ}$ e realizar trabalho de expansão $W = -30 \text{ kJ}$. A primeira lei garante que o ΔU será o mesmo:

$$\Delta U = Q + W = 50 \text{ kJ} - 30 \text{ kJ} = 20 \text{ kJ}$$

Veja que ΔU depende apenas do estado em que se encontra água, não interessa o caminho. Já calor e trabalho não são funções de estado e vão depender do processo realizado.

(Q7) INCORRETA: A definição de eficiência para uma máquina de Carnot é:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

No caso $T_F = T_1$ e $T_Q = T_2$. Para a eficiência ser de 100% temos que T_F deverá ser o zero absoluto. O que é impossível até mesmo em laboratório, imagine então na indústria. Como discutimos, o ciclo de Carnot apresenta a maior eficiência termodinamicamente possível, mas ainda assim não consegue chegar perto da eficiência de 100%.

GABARITO: C, C, C, E



3. RESOLUÇÃO DE QUESTÕES



1. (CESGRANRIO 2012 – Engenheiro de Petróleo Júnior / Petrobras)

Um gás ideal é levado de um estado inicial (A) até um estado final (B) seguindo uma transformação isobárica à $P = 1,0 \times 10^5$ Pa. Tem-se que a variação de energia interna do gás entre (A) e (B) é de 116,0 kJ e que a variação de volume sofrida pelo gás foi de $0,8 \text{ m}^3$.

O calor, em kJ, dado ao sistema é de

- (A) 30,0
- (B) 36,0
- (C) 80,0
- (D) 130,0
- (E) 196,0

Resolução:

Podemos fazer uso da primeira lei da termodinâmica para resolver esse problema:

$$\Delta U = Q + W$$

Como a pressão é constante no processo, o trabalho é dado por:

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$W = -(10^5 \text{ Pa}) \cdot (0,8 \text{ m}^3)$$

$$W = -80 \text{ kJ}$$

A energia interna nos foi fornecida ($\Delta U = 116,0 \text{ kJ}$), agora basta proceder com os cálculos na equação da primeira lei:

$$\Delta U = Q + W$$

$$116,0 \text{ kJ} = Q - 80 \text{ kJ}$$

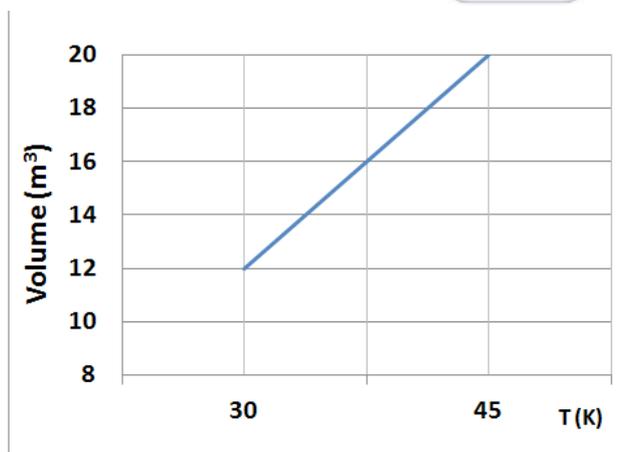
$$Q = 196 \text{ kJ}$$

GABARITO: E

2. (CIAAR 2017 – Engenheiro Químico/Aeronáutica)

Uma amostra de gás ideal sofreu uma transformação termodinâmica à pressão constante igual a 30 N/m^2 . O volume e a temperatura absoluta variam como indica o gráfico a seguir.





Sabendo-se que, nessa transformação, o gás absorve 400J de calor, pode-se afirmar que a variação de sua energia interna é de

- a) 50J. b) 100J. c) 140J. d) 160J.

Resolução:

A questão nos pede para avaliar a variação de energia interna (ΔU), fornecendo como dados o calor absorvido (Q) e a variação de volume (V) e temperatura (T) do sistema. Assim, podemos usar a Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = Q + W$$

Trata-se de um balanço de energia para um sistema fechado, composto pelo gás ideal em questão. O calor é absorvido pelo sistema, logo o sistema “ganha” essa energia, por isso aplica-se o sinal positivo:

$$Q = +400 J$$

Já o trabalho pode ser calculado com base na variação de volume fornecida pelo gráfico. Como o trabalho é de expansão, o sistema “perde” energia com ele. Assim esperamos um sinal negativo, como iremos constatar ao aplicar a fórmula para o trabalho:

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$W = -\left(30 \frac{N}{m^2}\right) \cdot (20 m^3 - 12 m^3)$$

$$W = -\left(30 \frac{N}{m^2}\right) \cdot (8 m^3)$$

$$W = -240 N \cdot m = -240 J$$

Ou seja, o sistema absorve 400 Joules sob a forma de calor, mas rejeita 240 Joules como trabalho. Agora basta aplicar a equação de primeira lei para encontrarmos a variação da energia interna:

$$\Delta U = +400 J - 240 J$$

$$\Delta U = +160 J$$

GABARITO: D



3. (CESGRANRIO 2010.2 – Engenheiro de Processamento Júnior/Petrobras)

Em relação à primeira lei e à segunda lei da termodinâmica, analise as afirmações a seguir.

- I. A primeira lei da termodinâmica estabelece que a variação de energia interna em um sistema é igual à diferença entre o calor e o trabalho no eixo realizado.
- II. Em um ciclo termodinâmico para transformação de calor em trabalho, o calor absorvido e o trabalho realizado são grandezas numericamente iguais, obedecendo dessa forma, ao princípio da conservação da energia.
- III. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, é inviável a realização de um ciclo termodinâmico capaz de transferir calor de um ambiente a baixa temperatura para um ambiente a uma temperatura mais elevada.
- IV. A entropia é uma função de estado cuja variação diferencial pode ser caracterizada por meio da razão entre o calor trocado e a temperatura, ao longo de uma trajetória reversível.
- V. A segunda lei da termodinâmica impõe que, em um sistema isolado, as variações de entropia serão sempre positivas ou nulas.

São corretas **APENAS** as afirmativas

- (A) I e II. (C) II e III. (E) IV e V.
(B) I e V. (D) III e IV.

Resolução:

(I) INCORRETA: A primeira lei estabelece que para um sistema fechado: $\Delta U = Q + W$. Logo a energia interna é igual a soma do calor e do trabalho realizado.

(II) INCORRETA: Essa transformação deve obedecer de fato o princípio da conservação da energia (primeira lei). Entretanto, a segunda lei nos mostrou que é impossível converter todo o calor em trabalho, portanto eles não podem ser numericamente iguais como afirmado. Para onde vai o resto da energia? É perdida inevitavelmente sob outras formas: tome novamente o exemplo do motor de um carro, aqui o calor produzido pelo combustível é também perdido sob a forma de sons (barulhos) e calor dissipado.

(III) INCORRETA: Veja que a afirmativa diz respeito a ciclos termodinâmicos, que são compostos por várias etapas. Vamos ler novamente o enunciado da segunda lei:

Enunciado 1: É impossível um processo consistir **unicamente** na transferência de calor de um nível de temperatura para outro nível com temperatura superior.

Logo concluímos que essa afirmativa não abrange ciclos de refrigeração, pois eles não apresentam unicamente este efeito. Basta você lembrar do exemplo do ar-condicionado.

(IV) CORRETA: Como definimos anteriormente:

$$\Delta S = \int_{inicial}^{final} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Afirmativa correta!



(V) CORRETA: Perfeitamente, de uma forma global a entropia sempre ou aumenta ou ela é nula. Relembre que:

$$(\Delta S)_{univ} \geq 0$$

Como o sistema está isolado, podemos considerar ele o nosso “universo”.

Se esse sistema fosse não-isolado poderíamos ter uma diminuição na entropia do mesmo, desde que houvesse um aumento na entropia da vizinhança. Esse aumento na entropia da vizinhança deve ser igual ou maior a variação em modulo da entropia do sistema, para que tenhamos ao final que $(\Delta S)_{univ} \geq 0$.

GABARITO: E

4. (CESGRANRIO 2018 – Engenheiro de Petróleo Júnior / Petrobras)

Um motor, quando não está devidamente lubrificado, possui um rendimento $\eta = 1/3$, liberando uma certa quantidade de calor Q_0 quando em funcionamento. Quando corretamente lubrificado, seu rendimento aumenta em 30%.

Nessas condições, a nova quantidade de calor liberada pelo motor será

- (A) $1,7Q_0/2$
- (B) $2,1Q_0/2$
- (C) $2,3Q_0/2$
- (D) $3,3Q_0/2$
- (E) $3,9Q_0/2$

Resolução:

A **eficiência térmica** da máquina é definida como a razão entre o **trabalho líquido produzido** e o **calor absorvido**. Logo:

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_Q|} = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{|Q_Q|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_Q|}$$

O calor liberado na fonte fria (Q_F) é o calor Q_0 mencionado no enunciado. Para uma eficiência de $1/3$, temos:

$$\eta_{\text{não lubrificado}} = 1 - \frac{Q_0}{Q_Q}$$

$$\frac{1}{3} = 1 - \frac{Q_0}{Q_Q}$$

$$Q_0 = \frac{2}{3}Q_Q$$

Ou seja, dois terços da energia fornecida (Q_Q) sob a forma de calor é “desperdiçada”.

Se a eficiência aumenta em 30%, teremos uma nova quantidade de calor Q_1 sendo liberada:



$$\eta_{\text{lubrificado}} = \left(1 - \frac{Q_1}{Q_0}\right)$$

$$\frac{1}{3} * 1,30 = \left(1 - \frac{Q_1}{Q_0}\right)$$

$$\frac{Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{1,3}{3}$$

$$Q_1 = \frac{1,7}{3} Q_0$$

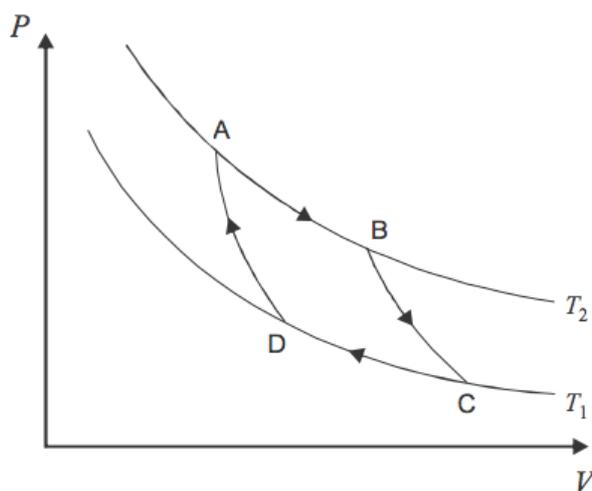
Com este aumento na eficiência, desperdiçamos menos energia. Vamos substituir então Q_0 por Q_0 para chegar na resposta:

$$Q_1 = \frac{1,7}{3} \left(\frac{3}{2} Q_0\right)$$

$$Q_1 = \frac{1,7}{2} Q_0$$

GABARITO: A

5. (CESPE 2013 – Perito Criminal/Polícia Federal)



No ciclo de Carnot, ilustrado acima, no gráfico de pressão (P) versus volume (V), ocorrem processos reversíveis que passam pelos estados A, B, C e D. Considerando que as curvas do gráfico apresentam o comportamento de um gás ideal em um sistema fechado, que os processos BC e DA são adiabáticos e que AB e CD são isotérmicos, ocorrendo nas temperaturas T_2 e T_1 , respectivamente, julgue os itens subsequentes.

- 1) A variação da entropia para o sistema e suas vizinhanças, após o gás percorrer o ciclo acima e retornar ao estado inicial A, é nula.
- 2) O trabalho e o calor não são funções de estado, diferentemente da energia interna, que depende somente do estado em que se encontra o sistema.

Resolução:

(1) **CORRETA:** Afirmativa perfeita, os processos são todos reversíveis. Logo a segunda lei garante que nesses processos a entropia do universo não se altera $(\Delta S)_{univ} = 0$. Veja que em duas etapas a entropia do sistema muda (pois somente as outras duas são isentrópicas), mas o sistema sempre volta a mesma entropia com que começa o ciclo.

(2) **CORRETA:** Exato, lembre-se bem disso! Calor e trabalho não são funções de estado pois elas dependem do caminho termodinâmico percorrido, diferente de outras propriedades como energia interna e entalpia. Vou dar um exemplo para esclarecer essa diferença: suponha que temos água em um cilindro dotado de pistão, vamos aquecer essa água de forma que a variação de energia interna seja:

$$\Delta U = 20 \text{ kJ}$$

Existem infinitas formas de obter essa variação de energia interna, ou seja, infinitos caminhos. Eu posso fornecer uma quantidade de calor $Q = 20 \text{ kJ}$ e não produzir trabalho $W = 0$. A primeira lei fornece:

$$\Delta U = Q + W = 20 \text{ kJ} + 0 = 20 \text{ kJ}$$

Também posso fornecer uma quantidade de calor $Q = 50 \text{ kJ}$ e realizar trabalho de expansão $W = -30 \text{ kJ}$. A primeira lei garante que o ΔU será o mesmo:

$$\Delta U = Q + W = 50 \text{ kJ} - 30 \text{ kJ} = 20 \text{ kJ}$$

Veja que ΔU depende apenas do estado em que se encontra água, não interessa o caminho. Já calor e trabalho não são funções de estado e vão depender do processo realizado.

GABARITO: C, C

6. (IBFC 2013 – Perito Criminal/ PC - RJ)

Um tiro é produzido através da queima da pólvora, que fornece energia suficiente para a expulsão do projétil do cano da arma, segundo o princípio físico: “Embora a energia assuma várias formas, a quantidade total de energia é constante e, quando energia em uma forma desaparece, ela reaparece simultaneamente em outras formas”. Este enunciado é considerado o princípio da:

- a) Lei de Joule.
- b) Primeira lei da termodinâmica.
- c) Segunda lei da termodinâmica.
- d) Terceira lei da termodinâmica.
- e) Lei de Raoult.

Resolução:

Conforme a primeira lei, a energia é sempre conservada. Ela pode transitar de um corpo para outro e até mudar de forma (térmica, sonora, cinética, etc). Mas ela nunca é perdida.

GABARITO: B



7. (FUNCERN 2014 – Professor/IFRN)

Analise a afirmativa a seguir: “Um ciclo motor converte 100% de energia térmica em trabalho mecânico”. Sabidamente, esta afirmativa é incorreta, pois, infringe a

- A) 1a. Lei da Termodinâmica.
- B) 3a. Lei da Termodinâmica.
- C) 1a. e também a 2a. Lei da Termodinâmica.
- D) 2a. Lei da Termodinâmica.

Resolução:

A segunda lei da termodinâmica tem como um de seus enunciados:

É impossível a existência de um processo que unicamente converta todo o calor absorvido por um sistema em trabalho realizado pelo sistema.

No exemplo da questão, o motor é o processo. Assim concluímos que a segunda lei está sendo infringida ao afirmar que é possível a total conversão de calor (energia térmica) em trabalho mecânico.

GABARITO: D

8. (CESGRANRIO 2011 – Engenheiro de Processamento Júnior/Transpetro)

Para uma substância pura sofrendo uma transformação adiabática e reversível, de um estado inicial a um estado final, a variação de entropia do sistema é

- (A) maior que zero
- (B) igual a zero
- (C) menor que zero
- (D) igual à variação da energia interna do sistema
- (E) igual à variação de entalpia do sistema

Resolução:

Sendo esse processo adiabático, não há calor trocado entre o sistema e a vizinhança, logo:

$$Q_{rev} = 0$$

Agora basta lembrar da definição matemática da entropia:

$$\Delta S = \int_{inicial}^{final} \frac{dQ_{rev}}{T}$$
$$\Delta S = 0$$

Conclui-se que para tal processo a variação de entropia do sistema é igual a zero.

GABARITO: B



9. (IBFC 2013 – Perito Criminal/ PC - RJ)

A termodinâmica é a ciência que estuda a energia. Aspectos de transferência e transformação de energia são conceitos importantes para o entendimento de diversas situações práticas de atuação do perito, dentro deste contexto. Assim, identifique a afirmativa CORRETA:

- (A) Calor é uma forma de energia que não se transfere.
- (B) A transferência de energia se dá na forma de calor, trabalho e fluxo de massa.
- (C) A transferência de energia se dá na forma de trabalho e volume.
- (D) A energia transferida é função exclusiva da massa do sistema.
- (E) A energia transferida se perde ao final do processo.

Resolução:

(A) INCORRETA: O calor em si é uma forma de energia em trânsito.

(B) CORRETA: Perfeito! Como discutimos, em um sistema fechado a transferência de energia se dá na forma de calor e trabalho. Em um sistema aberto existe um fluxo de massa através das fronteiras do sistema, e essa massa é dotada de energia (energia interna). Logo, é possível que a energia transite sob a forma de calor, trabalho e fluxo de massa.

(C) INCORRETA: Conforme descrito anteriormente.

(D) INCORRETA: A energia de um sistema depende de uma série de fatores e fontes como energias química, eletrônica, nuclear e cinética.

(E) INCORRETA: Conforme a primeira lei, a energia é sempre conservada. Ela pode transitar de um corpo para outro, mas nunca é perdida.

GABARITO: B

10. (CESGRANRIO 2014 – Engenheiro de Processamento Júnior/Petrobras)

A primeira e a segunda leis da termodinâmica estabelecem a formulação do critério termodinâmico para espontaneidade e equilíbrio.

Neste contexto, a(s)

- (A) energia livre de Gibbs do universo sempre diminui.
- (B) transformação completa de trabalho em calor não é possível, pois transgredir a segunda lei.
- (C) entropia de um sistema fechado, em um processo espontâneo, só pode aumentar.
- (D) variável de estado energia interna é introduzida pela primeira lei, enquanto a segunda lei introduz a variável de estado entropia.
- (E) reações químicas, em que calor é gerado ou consumido, são exceções à primeira lei.

Resolução:

(A) INCORRETA: A segunda lei diz que a entropia do universo está sempre aumentando, mas não diz nada a respeito da energia livre de Gibbs.



(B) INCORRETA: Transformação completa de trabalho em calor é **SIM** possível. A segunda lei veta o inverso, transformação completa de calor em trabalho.

(C) INCORRETA: Pode diminuir também. O sistema fechado permite troca de energia. Imagine então que resfriamos um sistema que contém água líquida até congelar. O processo é espontâneo e a entropia diminui (no gelo as moléculas estão mais organizadas do que no líquido).

(D) CORRETA: Afirmativa perfeita!

(E) INCORRETA: Nas reações químicas, o calor gerado ou consumido resulta da variação das energias de ligação entre os átomos. Então a energia é sim conservada, pois essa energia provém da energia interna na substância.

GABARITO: D

11. (CESGRANRIO 2018 – Químico de Petróleo Júnior/Petrobras)

Uma máquina térmica opera em ciclos gerando um trabalho de $W = 200 \text{ J/ciclo}$, absorvendo uma quantidade de calor $Q_H = 1000 \text{ J/ciclo}$ de uma fonte quente ($T_H = 500 \text{ K}$) e rejeitando $Q_C = 800 \text{ J/ciclo}$ em uma fonte fria ($T_C = 200 \text{ K}$). Determine se o ciclo é reversível ou irreversível, e calcule a variação de entropia no Universo, em J/K , a cada realização de um ciclo acima.

- (A) Irreversível; + 2,0
- (B) Reversível; - 2,0
- (C) Irreversível; 0
- (D) Irreversível; + 4,0
- (E) Reversível; 0

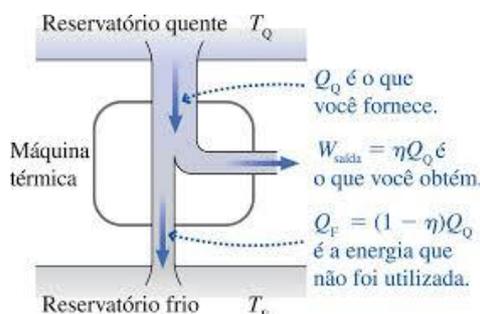
Resolução:

Para um processo cíclico, o **sistema** retorna ao seu estado original no final do processo, portanto, sua mudança de entropia é zero. Mas para a **vizinhança**, a mudança de entropia não é necessariamente zero. No caso de um ciclo reversível, a mudança na entropia da vizinhança é zero (para que a variação na entropia do universo seja zero). Mas, para um ciclo irreversível, qualquer entropia gerada dentro do sistema durante o ciclo é transferida para a vizinhança. Portanto, nesse caso, a entropia do ambiente aumenta, mas a mudança de entropia do sistema ainda é zero.

Vamos considerar que o ciclo termodinâmico é reversível e verificar se $\Delta S_{\text{vizinhança}} = 0$:

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = \Delta S_{\text{reservatório quente}} + \Delta S_{\text{reservatório frio}}$$

Pois é por meio desses dois reservatórios que a máquina térmica troca calor com a vizinhança:



Considerando que essas duas etapas ocorrem a temperatura constante, fazemos $\Delta S = \frac{Q}{T}$, logo:

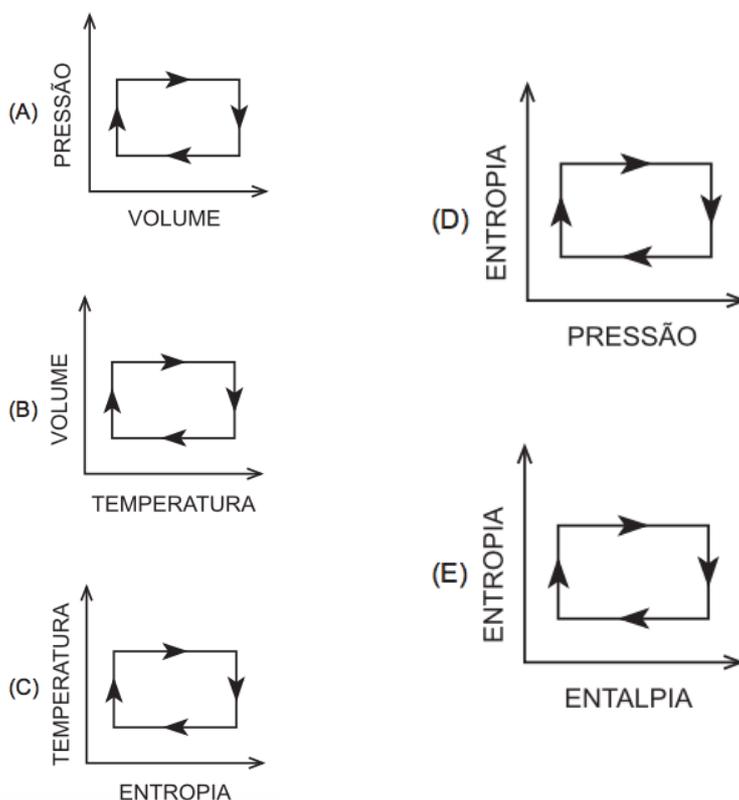
$$\begin{aligned}\Delta S_{vizinhança} &= \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \\ \Delta S_{vizinhança} &= \frac{-1000 \text{ J}}{500 \text{ K}} + \frac{800 \text{ J}}{200 \text{ K}} \\ \Delta S_{vizinhança} &= -2 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 4 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Delta S_{vizinhança} &= 2 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

Ou seja, esse processo aumenta a entropia da vizinhança e logo aumentará a entropia do universo também! Portanto, será irreversível e aumentará a entropia do universo em 2 J/K por ciclo.

GABARITO: A

12. (CESGRANRIO 2011 – Químico de Petróleo Júnior/Transpetro)

O ciclo percorrido por um fluido em uma máquina de Carnot é representado por



Resolução:

No ciclo de Carnot temos duas etapas isotérmicas e duas adiabáticas (que ocorrem também de forma isentrópica). Sabendo disso chegamos a figura C, que apresenta o ciclo retangular no diagrama TS conforme estudamos.

GABARITO: C



LISTA DE QUESTÕES

1. (CESGRANRIO 2012 – Engenheiro de Petróleo Júnior / Petrobras)

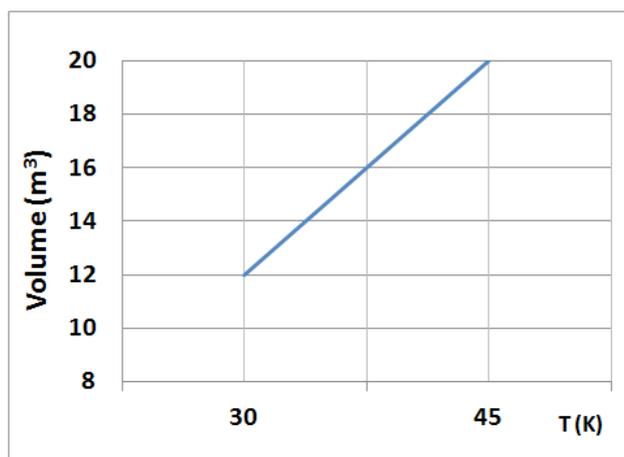
Um gás ideal é levado de um estado inicial (A) até um estado final (B) seguindo uma transformação isobárica à $P = 1,0 \times 10^5$ Pa. Tem-se que a variação de energia interna do gás entre (A) e (B) é de 116,0 kJ e que a variação de volume sofrida pelo gás foi de $0,8 \text{ m}^3$.

O calor, em kJ, dado ao sistema é de

- (A) 30,0
- (B) 36,0
- (C) 80,0
- (D) 130,0
- (E) 196,0

2. (CIAAR 2017 – Engenheiro Químico/Aeronáutica)

Uma amostra de gás ideal sofreu uma transformação termodinâmica à pressão constante igual a 30 N/m^2 . O volume e a temperatura absoluta variam como indica o gráfico a seguir.



Sabendo-se que, nessa transformação, o gás absorve 400J de calor, pode-se afirmar que a variação de sua energia interna é de

- a) 50J. b) 100J. c) 140J. d) 160J.

3. (CESGRANRIO 2010.2 – Engenheiro de Processamento Júnior/Petrobras)

Em relação à primeira lei e à segunda lei da termodinâmica, analise as afirmações a seguir.

- I. A primeira lei da termodinâmica estabelece que a variação de energia interna em um sistema é igual à diferença entre o calor e o trabalho no eixo realizado.



- II. Em um ciclo termodinâmico para transformação de calor em trabalho, o calor absorvido e o trabalho realizado são grandezas numericamente iguais, obedecendo dessa forma, ao princípio da conservação da energia.
- III. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, é inviável a realização de um ciclo termodinâmico capaz de transferir calor de um ambiente a baixa temperatura para um ambiente a uma temperatura mais elevada.
- IV. A entropia é uma função de estado cuja variação diferencial pode ser caracterizada por meio da razão entre o calor trocado e a temperatura, ao longo de uma trajetória reversível.
- V. A segunda lei da termodinâmica impõe que, em um sistema isolado, as variações de entropia serão sempre positivas ou nulas.

São corretas **APENAS** as afirmativas

- (A) I e II. (C) II e III. (E) IV e V.
(B) I e V. (D) III e IV.

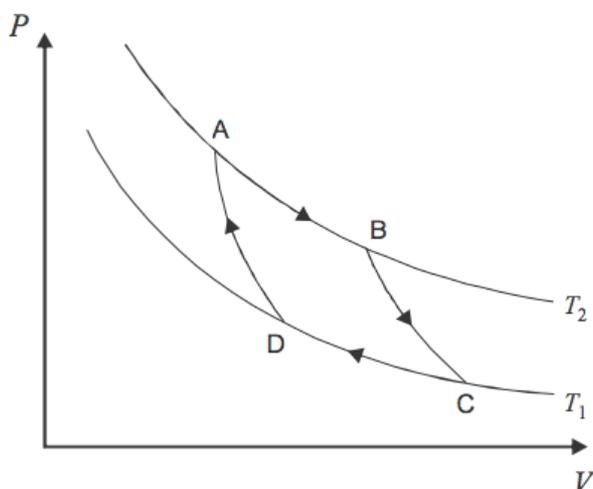
4. (CESGRANRIO 2018 – Engenheiro de Petróleo Júnior / Petrobras)

Um motor, quando não está devidamente lubrificado, possui um rendimento $\eta = 1/3$, liberando uma certa quantidade de calor Q_0 quando em funcionamento. Quando corretamente lubrificado, seu rendimento aumenta em 30%.

Nessas condições, a nova quantidade de calor liberada pelo motor será

- (A) $1,7Q_0/2$
- (B) $2,1Q_0/2$
- (C) $2,3Q_0/2$
- (D) $3,3Q_0/2$
- (E) $3,9Q_0/2$

5. (CESPE 2013 – Perito Criminal/Polícia Federal)



No ciclo de Carnot, ilustrado acima, no gráfico de pressão (P) versus volume (V), ocorrem processos reversíveis que passam pelos estados A, B, C e D. Considerando que as curvas do gráfico apresentam o comportamento de um gás ideal em um sistema fechado, que os processos BC e DA são adiabáticos e que AB e CD são isotérmicos, ocorrendo nas temperaturas T_2 e T_1 , respectivamente, julgue os itens subsequentes.

- 1) A variação da entropia para o sistema e suas vizinhanças, após o gás percorrer o ciclo acima e retornar ao estado inicial A, é nula.
- 2) O trabalho e o calor não são funções de estado, diferentemente da energia interna, que depende somente do estado em que se encontra o sistema.

6. (IBFC 2013 – Perito Criminal/ PC - RJ)

Um tiro é produzido através da queima da pólvora, que fornece energia suficiente para a expulsão do projétil do cano da arma, segundo o princípio físico: “Embora a energia assuma várias formas, a quantidade total de energia é constante e, quando energia em uma forma desaparece, ela reaparece simultaneamente em outras formas”. Este enunciado é considerado o princípio da:

- a) Lei de Joule.
- b) Primeira lei da termodinâmica.
- c) Segunda lei da termodinâmica.
- d) Terceira lei da termodinâmica.
- e) Lei de Raoult.

7. (FUNCERN 2014 – Professor/IFRN)

Analise a afirmativa a seguir: “Um ciclo motor converte 100% de energia térmica em trabalho mecânico”. Sabidamente, esta afirmativa é incorreta, pois, infringe a

- A) 1a. Lei da Termodinâmica.
- B) 3a. Lei da Termodinâmica.
- C) 1a. e também a 2a. Lei da Termodinâmica.
- D) 2a. Lei da Termodinâmica.



8. (CESGRANRIO 2011 – Engenheiro de Processamento Júnior/Transpetro)

Para uma substância pura sofrendo uma transformação adiabática e reversível, de um estado inicial a um estado final, a variação de entropia do sistema é

- (A) maior que zero
- (B) igual a zero
- (C) menor que zero
- (D) igual à variação da energia interna do sistema
- (E) igual à variação de entalpia do sistema

9. (IBFC 2013 – Perito Criminal/ PC - RJ)

A termodinâmica é a ciência que estuda a energia. Aspectos de transferência e transformação de energia são conceitos importantes para o entendimento de diversas situações práticas de atuação do perito, dentro deste contexto. Assim, identifique a afirmativa CORRETA:

- (A) Calor é uma forma de energia que não se transfere.
- (B) A transferência de energia se dá na forma de calor, trabalho e fluxo de massa.
- (C) A transferência de energia se dá na forma de trabalho e volume.
- (D) A energia transferida é função exclusiva da massa do sistema.
- (E) A energia transferida se perde ao final do processo.

10. (CESGRANRIO 2014 – Engenheiro de Processamento Júnior/Petrobras)

A primeira e a segunda leis da termodinâmica estabelecem a formulação do critério termodinâmico para espontaneidade e equilíbrio.

Neste contexto, a(s)

- (A) energia livre de Gibbs do universo sempre diminui.
- (B) transformação completa de trabalho em calor não é possível, pois transgride a segunda lei.
- (C) entropia de um sistema fechado, em um processo espontâneo, só pode aumentar.
- (D) variável de estado energia interna é introduzida pela primeira lei, enquanto a segunda lei introduz a variável de estado entropia.
- (E) reações químicas, em que calor é gerado ou consumido, são exceções à primeira lei.



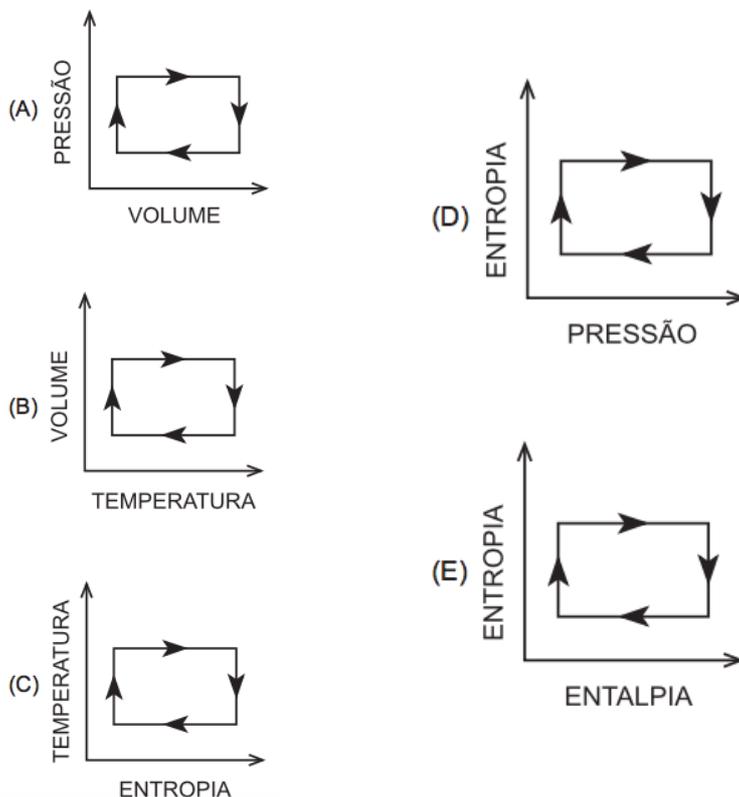
11. (CESGRANRIO 2018 – Químico de Petróleo Júnior/Petrobras)

Uma máquina térmica opera em ciclos gerando um trabalho de $W = 200 \text{ J/ciclo}$, absorvendo uma quantidade de calor $Q_H = 1000 \text{ J/ciclo}$ de uma fonte quente ($T_H = 500 \text{ K}$) e rejeitando $Q_C = 800 \text{ J/ciclo}$ em uma fonte fria ($T_C = 200 \text{ K}$). Determine se o ciclo é reversível ou irreversível, e calcule a variação de entropia no Universo, em J/K , a cada realização de um ciclo acima.

- (A) Irreversível; + 2,0
- (B) Reversível; - 2,0
- (C) Irreversível; 0
- (D) Irreversível; + 4,0
- (E) Reversível; 0

12. (CESGRANRIO 2011 – Químico de Petróleo Júnior/Transpetro)

O ciclo percorrido por um fluido em uma máquina de Carnot é representado por



GABARITO

1. E
2. D
3. E
4. A
5. Certo, Certo
6. B
7. D
8. B
9. B
10. D
11. A
12. C



ESSA LEI TODO MUNDO CONHECE: PIRATARIA É CRIME.

Mas é sempre bom revisar o porquê e como você pode ser prejudicado com essa prática.



1 Professor investe seu tempo para elaborar os cursos e o site os coloca à venda.



2 Pirata divulga ilicitamente (grupos de rateio), utilizando-se do anonimato, nomes falsos ou laranjas (geralmente o pirata se anuncia como formador de "grupos solidários" de rateio que não visam lucro).



3 Pirata cria alunos fake praticando falsidade ideológica, comprando cursos do site em nome de pessoas aleatórias (usando nome, CPF, endereço e telefone de terceiros sem autorização).



4 Pirata compra, muitas vezes, clonando cartões de crédito (por vezes o sistema anti-fraude não consegue identificar o golpe a tempo).



5 Pirata fere os Termos de Uso, adultera as aulas e retira a identificação dos arquivos PDF (justamente porque a atividade é ilegal e ele não quer que seus fakes sejam identificados).



6 Pirata revende as aulas protegidas por direitos autorais, praticando concorrência desleal e em flagrante desrespeito à Lei de Direitos Autorais (Lei 9.610/98).



7 Concurseiro(a) desinformado participa de rateio, achando que nada disso está acontecendo e esperando se tornar servidor público para exigir o cumprimento das leis.



8 O professor que elaborou o curso não ganha nada, o site não recebe nada, e a pessoa que praticou todos os ilícitos anteriores (pirata) fica com o lucro.



Deixando de lado esse mar de sujeira, aproveitamos para agradecer a todos que adquirem os cursos honestamente e permitem que o site continue existindo.