

- <sup>5</sup>H. O. Pritchard & H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955); E. J. Little, Jr. & M. M. Jones, *J. Chem. Ed.*, **37**, 231 (1960); S. S. Batsanov, *Russ. Chem. Rev.*, **47**, 5 (1968);
- <sup>6</sup>R. P. Iczkowski & J. L. Margrave, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961);
- <sup>7</sup>J. Hinze & H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962); J. Hinze, M. A. Whitehead & H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 148 (1963); J. Hinze & H. H. Jaffé, *Can. J. Chem.*, **41**, 1315 (1963); *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963);
- <sup>8</sup>J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **2**, 20 (1934);
- <sup>9</sup>B. Fung, *J. Phys. Chem.*, **69**, 596 (1965); quanto aos raios covalentes dos gases nobres, ver também J. H. Holloway, "Noble-Gas chemistry", *Science Paperbacks*, 1968, p. 109, 115, 172;
- <sup>10</sup>A. B. Neiding, *Russ. Chem. Rev.*, **32**, 224 (1963);
- <sup>11</sup>R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 112 (1963);
- <sup>12</sup>R. T. Sanderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 984 (1965);
- <sup>13</sup>J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity", Harper and Row, 1972, p. 14;
- <sup>14</sup>J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm & A. F. Trotman-Dickenson, eds., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, Pergamon Press, 1973, p. 1109.

## EDUCAÇÃO

### UMA VISÃO DIFERENTE DO CICLO DE CARNOT

Aécio Pereira Chagas

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas  
Caixa Postal 1170 – 13.100 – Campinas – SP – BRASIL*

(Recebido em 9/04/80)

A célebre monografia de Carnot "Réflexions sur la puissance motrice du feu", editado em 1824, é um dos trabalhos fundamentais da Termodinâmica, mas no entanto não foi bem compreendido nas épocas que se seguiram (quicá até hoje), conforme aponta La Mer<sup>1</sup> e outros<sup>2,3</sup>. Além disso somam-se também traduções inadequadas e a pouca divulgação do mesmo. Essencialmente a análise de Carnot baseia-se na analogia da máquina térmica com a máquina hidráulica e a entropia ("calorique", segundo Carnot) era algo que "flua" de uma temperatura mais alta para uma temperatura mais baixa. Uma máquina térmica era um sistema que transformava esta "queda" de entropia em trabalho mecânico<sup>1</sup>.

Brønsted fez uma revisão crítica da Termodinâmica Clássica, chamando atenção para este fato e ao mesmo tempo apresenta uma formulação diferente da Termodinâmica de processos, baseando-se muito nas idéias originais de Carnot. Os trabalhos de Brønsted de mais fácil acesso (em língua inglesa) são as das referências<sup>4</sup> e <sup>5</sup>. Outros artigos<sup>6-9</sup> apresentam também as ideias fundamentais de Brønsted de uma maneira mais simples e mais crítica, de modo que exporem apenas o mínimo necessário para uma vista rápida do ciclo de Carnot generalizado.

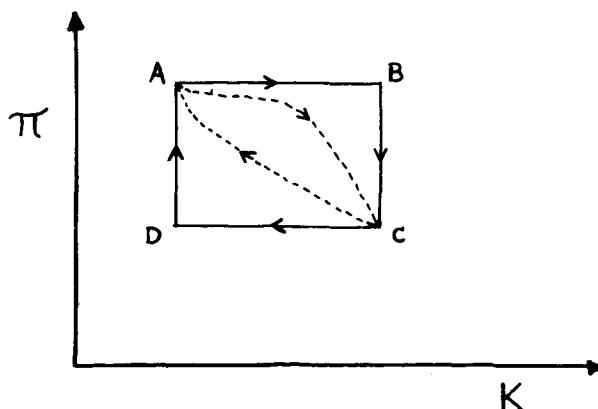
Os processos naturais reversíveis podem ser descritos como o acoplamento de 2 ou mais processos simples ou básicos: A cada processo simples podemos associar um trabalho ( $\tau$ ), que pode ser calculado pela expressão.

$$\delta\tau = (\pi_2 - \pi_1) \delta K$$

sendo que  $\pi_2$  e  $\pi_1$  são grandezas de natureza intensiva, dependendo apenas do estado inicial (1) e final (2) e denominados potenciais. A cada potencial está associada uma grandeza extensiva  $K$ , chamada capacidade energética. Um processo pode ser descrito como o transporte de  $K$  de  $\pi_2$  a  $\pi_1$ . Alguns processos simples estão exemplificados na tabela 1.

Tabela 1

Processo Simples	$\tau$	$\pi$	K	h = altura g = aceleração da gravidade P = pressão V = volume E = potencial elétrico $\tau$ = carga elétrica T = temperatura S = entropia $\mu$ = potencial químico n = quantidade de substância
gravitacional elástico ou especial	$(\theta_2 - \phi_1) \delta m$ $-(P_2 - P_1) \delta V$	$\phi = h.g.$ -P	m V	
elétrico	$(E_2 - E_1) \delta q$	E	q	
térmico	$(T_2 - T_1) \delta S$	T	S	
químico	$(\mu_2 - \mu_1) \delta n$	$\mu$	n	



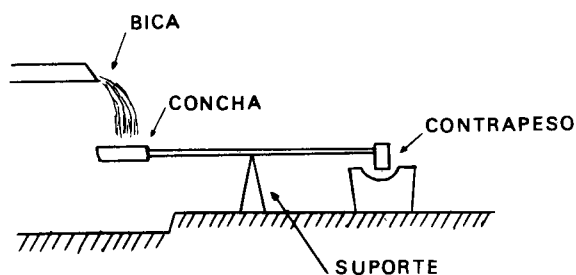
CICLO DE CARNOT GENERALIZADO

FIG. 1

Um processo cíclico é um processo em que o sistema retorna ao mesmo estado inicial após uma série de transformações. Um ciclo de Carnot generalizado é aquele representado na figura 1, ou seja, no s eixos coordenados  $\pi, K$ , sendo que o sistema percorre reversivelmente os estados indicados, correspondentes ao quadrilátero ABCD. O trabalho realizado é dado pela área do quadrilátero. O ciclo de Carnot generalizado indica o trabalho máximo que o sistema pode realizar para uma certa diferença  $\pi_2 - \pi_1$  e uma certa quantidade a ser transportada  $\delta K$ .

No dispositivo chamado "máquina térmica" há o acoplamento 2 processos básicos: o transporte de entropia de uma temperatura maior para uma menor e o transporte de uma outra quantidade de natureza mecânica (trabalho de deslocamento, de rotação, etc.). Assim o ciclo de Carnot para uma máquina térmica estaria representado num sistema de coordenadas T,S. Na "máquina hidráulica" temos o transporte de uma certa massa de água  $\theta_2$  a  $\theta_1$  (ver tab. 1), acoplada a um outro trabalho mecânico e se utiliza das coordenadas  $\theta, m$ . Nenhuma máquina real trabalha segundo o ciclo de Carnot, mas o tem como limite máximo, como o maior rendimento teoricamente possível. (as linhas tracejadas da figura 1 representam um ciclo de uma certa máquina real).

Um exemplo de máquina hidráulica bastante simples é o monjolo. Na figura 2 temos um esquema do mesmo.



O MONJOLO

FIG. 2

Um monjolo hipotético, funcionando segundo um ciclo de Carnot teria as seguintes etapas (ver fig. 1).

A-B – A concha enche-se com a água da bica.

B-C – A concha desce e o contrapeso sobe.

C-D – A concha esvasia-se.

D-A – A concha sobe e o contrapeso desce.

Basta observar o funcionamento do monjolo para se ver que o mesmo está longe de seguir um ciclo de Carnot, mas podemos imaginar aperfeiçoamentos tais que o mesmo vai tendendo a este limite. Por exemplo, um mecanismo auxiliar pode fechar a bica durante as etapas C-D, etc. Máquinas hidráulicas mais complexas podem ser consideradas como superposições do monjolo e operando segundo outros ciclos que tem também como limite o ciclo de Carnot. Isto equivale a dizer que o ciclo de Carnot limite de uma máquina complexa pode ser desdobrado em outros ciclos de Carnot simples como o do monjolo. Por exemplo, a roda d'água, com várias conchas ou pás, pode ser considerada como a soma de vários monjolos, sendo que o trabalho mecânico resultante é agora de rotação.

A compreensão dessas noções torna fácil o entendimento de muitos pontos fundamentais, principalmente no que tange às próprias transformações térmicas. Acreditamos que desta maneira o ciclo de Carnot é uma ilustração interessante, capaz de ser comparada facilmente com coisas observáveis e passíveis de esclarecer muitos desses pontos fundamentais. A apresentação do ciclo de Carnot em máquinas térmicas, principalmente utilizando diagramas pressão, volume, não nos parece tão atraente e simples, mormente quando o objetivo é estudar sistemas químicos e não propriamente as máquinas térmicas.

<sup>1</sup>V. K. La Mer, Am. J. Phys. 22 (1954) 20; 23 (1955) 95.

<sup>2</sup>T. S. Kuhn, Am. J. Phys. 23 (1955) 91 and 387.

<sup>3</sup>M. A. Hirschfeld, Am. J. Phys. 23 (1955) 103.

<sup>4</sup>J. N. Brønsted, Phil. Mag. 29 (1940) 449.

<sup>5</sup>J. N. Brønsted, J. Phys. Chem. 44 (1940) 699.

<sup>6</sup>Boris Leaf, J. Chem. Phys. 12 (1944) 89.

<sup>7</sup>V. K. La Mer, O. Foss and H. Reis, Acta Chem. Scand 3 (1949) 1238.

<sup>8</sup>Duncam McRae, J. Chem. Ed. 23 (1946) 366 and 32 (1955) 172.

<sup>9</sup>T. S. Sørensen, Acta Chem. Scand. A30 (1976) 555, A31 (1977) 347 and 437.

## NOTAS SOCIAIS

### USP / Finep

"Programa Latino-Americano de Gestão Tecnológica"  
(S. Paulo, USP 15 set.–2 out. 1980)

A OEA, a Finep e o Instituto de Administração da Fac. de Economia e Administração da USP, estarão realizando o "Programa Latino-Americano de Gestão Tecnológica" entre 15 de setembro a 2 de outubro de 1980, na USP, em tempo integral. Este Programa tem por objetivo incentivar a interceção dos Institutos de Pesquisa com as empre-

sas industriais.

### Programação:

- 1 – A Função de Gestão Tecnológica nas Empresas Púlicas e Privadas;
- 2 – Tecnologia e condicionantes ambientais;
- 3 – Análise de casos;
- 4 – Trabalhos Práticos;

Local: Fac. de Economia, USP. Cidade Univ.

Data: 15/09/80 a 2/10/80.

Informações: Fac. Econ. USP/S.P.

Tel.: 211-4633 e 210-4640