Definições

Primeira Lei equivalência de trabalho e calor

$\Delta U = q + w, \quad \oint dU = 0$ para processo cíclico $\Rightarrow \quad q = -w$

sugere que um motor pode funcionar em ciclo e converter calor em trabalho útil.

Segunda Lei

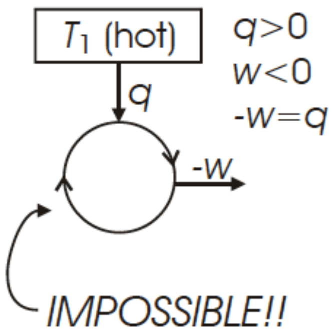
- Restrições na conversão útil de *q* em *w*
- Observação da direção de processos naturais ou espontâneos
- Princípios para:
  - Determinar a direção de mudanças espontâneas
  - Determinar o estado de equilíbrio do sistema

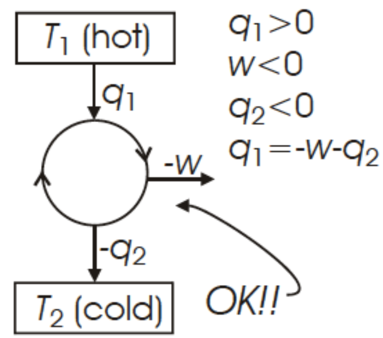
Reservatório de calor sistema com *T* uniforme, que não se altera independente da quantidade de calor adicionado ou removido.

também conhecido como banho térmico. Sistemas reais podem se aproximar bastante dessa idealização.

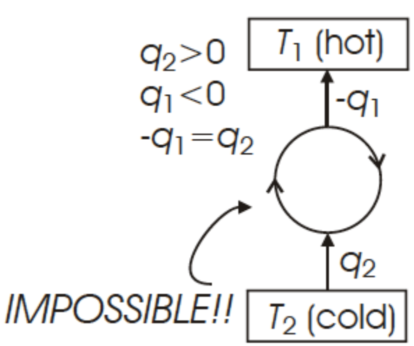
Diferentes postulados da Segunda Lei

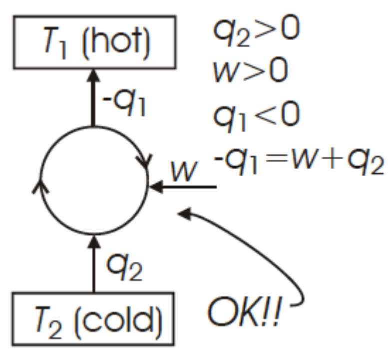
Kelvin: é impossível um sistema operar em um ciclo que consuma calor de um reservatório quente e converta em trabalho na vizinhança sem transferir calor para um reservatório frio ao mesmo tempo.





Clausius: é impossível um sistema operar em um ciclo que consuma calor de um reservatório frio e transfira para um reservatório quente sem converter trabalho em calor.





Postulado Alternativo de Clausius:

Todos os processos espontâneos são irreversíveis.

(ex., calor calor fluindo do quente para o frio espontaneamente e irreversivelmente)

Postulado matemático:

$$\boxed{\oint \frac{đq_{rev}}{T} = 0 \quad \text{e} \quad \oint \frac{đq_{irrev}}{T} < 0}$$

$\int \frac{đq_{rev}}{T}$ é uma função de estado $= \int dS \quad \rightarrow \quad dS = \frac{đq_{rev}}{T}$

$S \equiv$ ENTROPIA

$$\oint dS = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{đq_{rev}}{T} > \int_1^2 \frac{đq_{irrev}}{T}$$

Para um ciclo $[1] \xrightarrow{irrev} [2] \xrightarrow{rev} [1]$

$$\int_1^2 \frac{q_{irrev}}{T} + \int_2^1 \frac{q_{rev}}{T} = \oint \frac{q_{irrev}}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{q_{irrev}}{T} - \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta S > \int_1^2 \frac{q_{irrev}}{T}$$

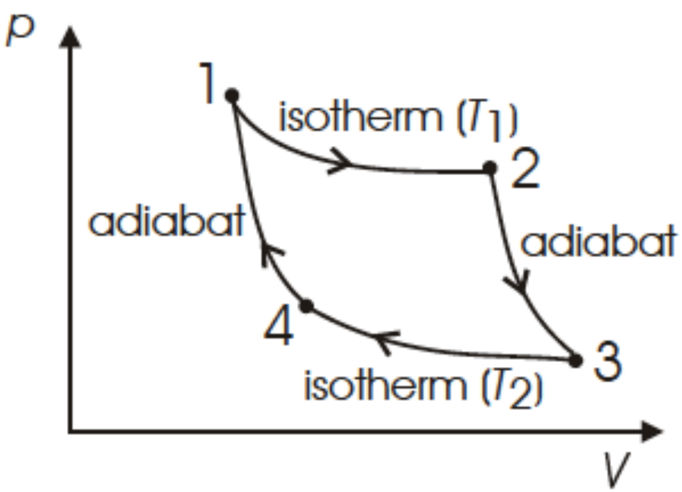
Os postulados de Kelvin e Clausius são específicos para máquinas térmicas.

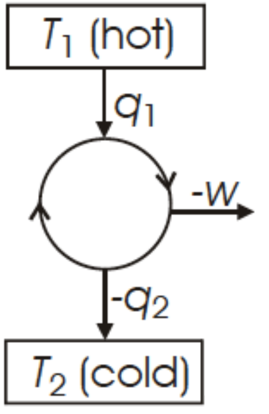
Postulados matemáticos são muito abstrato.

Conectem eles através de um tratamento analítico de uma máquina térmica.

O Ciclo de Carnot

Todos os caminhos são <u>reversíveis</u>





$1 \rightarrow 2$ Expansão isotérmica a T_1 (quente) $\Delta U = q_1 + w_1$

$2 \rightarrow 3$ Expansão adiabática (q = 0) $\Delta U = w_1'$

$3 \rightarrow 4$ Compressão isotérmica a T_2 (frio) $\Delta U = q_2 + w_2$

$4 \rightarrow 1$ Compressão adiabática (q = 0) $\Delta U = w_2'$

$$\text{Eficiência} = \frac{\text{Trabalho realizado na vizinhança}}{\text{Calor consumido a } T_1\text{(quente)}} = \frac{-(w_1 + w_1' + w_2 + w_2')}{q_1}$$

1ª Lei: $\Rightarrow \oint dU = 0 \Rightarrow q_1 + q_2 = -(w_1 + w_1' + w_2 + w_2')$

$$\therefore \boxed{\text{Eficiência} \equiv \varepsilon = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = 1 + \frac{q_2}{q_1}}$$

Kelvin: $q_2 < 0 \rightarrow$ Eficiência $\equiv \varepsilon < 1$ ($< 100\%$)

$-w = q_1\varepsilon =$ Trabalho realizado pelo sistema

Obs. Se o ciclo for realizado em reverso, então $q_1 < 0$, $q_2 > 0$, $w > 0$ e tem-se um refrigerador!

Ciclo de Carnot para um Gás Ideal

$1 \rightarrow 2 \quad \Delta U = 0; \qquad q_1 = -w_1 = \int_1^2 p\,dV = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$2 \rightarrow 3 \quad q = 0; \qquad w_1' = C_V\,(T_2 - T_1)$

Rev. adiabat $\Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$

$3 \rightarrow 4 \quad \Delta U = 0; \qquad q_2 = -w_2 = \int_3^4 p\,dV = RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$

$4 \rightarrow 1 \quad q = 0; \qquad w_2' = C_V\,(T_1 - T_2)$

Rev. adiabat $\Rightarrow \left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2 \ln(V_4/V_3)}{T_1 \ln(V_2/V_1)}$$

$$\left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_4}{V_3}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \Rightarrow \boxed{\frac{q_2}{q_1} = -\frac{T_2}{T_1}}$$

ou $\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \boxed{\oint \frac{đq_{rev}}{T} = 0}$

Postulado matemático de máquinas térmicas

Eficiência $\boxed{\varepsilon = 1 + \dfrac{q_2}{q_1} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}}$ $\rightarrow 100\%$ quando $T_2 \rightarrow 0$ K

Para uma <u>máquina térmica</u> (Kelvin): $q_1 > 0,\ w < 0,\ T_2 < T_1$

Trabalho total realizado pelo sistema $= -w = \varepsilon q_1 = \left(\dfrac{T_1 - T_2}{T_1}\right) q_1 \quad \Rightarrow \quad (-w) < q_1$

Obs.: no limite $T_2 \rightarrow 0$ K, $(-w) \rightarrow q_1$, e $\varepsilon \rightarrow 100\%$. A 3ª lei diz que não é possível!

Para um <u>refrigerador</u> (Clausius): $q_2 > 0,\ w > 0,\ T_2 < T_1$

Trabalho total realizado no sistema $= w = \left(\dfrac{T_2 - T_1}{T_1}\right) q_1$

porém $\dfrac{q_1}{T_1} = -\dfrac{q_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad w = \left(\dfrac{T_1 - T_2}{T_2}\right) q_2$

Obs.: no limite $T_2 \rightarrow 0$ K, $w \rightarrow \infty$ (0 K não pode ser alcançado - 3ª lei)