Segunda Lei da Termodinâmica

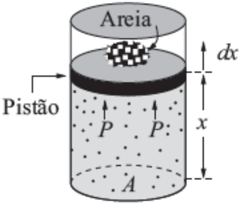
Flaviano Williams Fernandes

Instituto Federal do Paraná
Campus Irati

2 de Junho de 2021

Sumário

Processos reversíveis



Expansão reversível devido a remoção gradual de grãos de areia.

Processo reversível é realizado lentamente e sem atrito onde o sistema tem a possibilidade de retornar para o seu estado original. Condições:

- O processo se realiza muito lentamente;
- O atrito é desprezível.

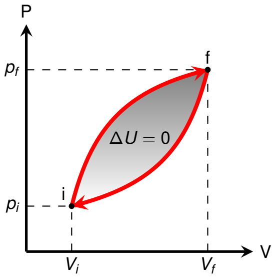
Diagrama pressão versus volume em processos cíclicos

Definimos como processo cíclico quando o gás retorna para o seu estado inicial.

A energia interna U(T) de um gás é uma função da temperatura, onde $U(T) = \frac{N}{2}k_B T$. Se os estados i e f estão em equilíbrio térmico, podemos determinar U(T) sabendo a temperatura nesses estados, assim os valores não irão mudar independente do processo termodinâmico que esse gás poderá sofrer.

Corollary

Durante uma transformação cíclica, a variação da energia interna do gás será zero ($\Delta U = 0$).



Exemplo de processo cíclico.

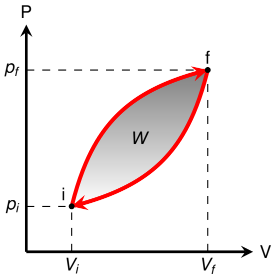
Trabalho realizado pelo gás em processos cíclicos

Podemos definir o trabalho total realizado pelo gás num processo cíclico subtraindo os trabalhos individuais nos processos de i para f e o retorno (f para i),

$$W = W_{(i \to f)} - W_{(f \to i)}.$$

Corollary

Durante uma transformação cíclica, o trabalho realizado pelo gás, ao percorrer o ciclo, é fornecido pela área entre as curvas.



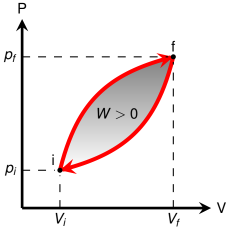
Representação de trabalho em um processo cíclico.

Trabalho e sentido do processo cíclico

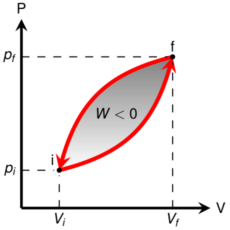
Corollary

O trabalho será positivo se o processo for no sentido horário.

O trabalho será negativo se o processo for no sentido anti-horário.



Sentido horário



Sentido anti-horário

Aplicação da termodinâmica no estudo de máquinas térmicas

Máquinas térmicas

Máquina física no qual trabalha em um processo termodinâmico repetido de maneira cíclica.

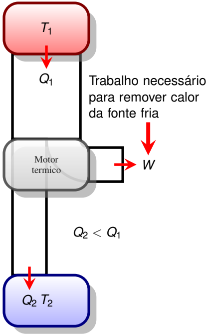
Corollary

Para o funcionamento de uma máquina térmica é necessário que a mesma esteja conectada a uma fonte mais quente a temperatura T_1 e uma fonte mais fria a temperatura T_2;

O trabalho realizado por uma máquina térmica é dado por

$$W = Q_1 - Q_2$$

Enunciado de Kelvin



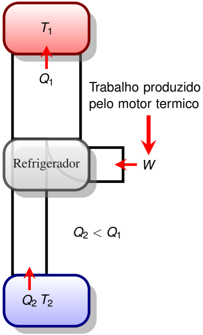
Máquina térmica conectada nas fontes quente T_1 e fria T_2.

"É impossível uma máquina realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho". Um aparelho que pudesse transformar todo o calor que recebe em trabalho, poderia realizar um moto perpétuo infinito. Um aparelho com essa proeza é conhecido como motor miraculoso.

Trabalho produzido pelo motor térmico.

$$W = Q_1 - Q_2$$

Enunciado de Clausius



Refrigerador conectado nas fontes quente T_1 e fria T_2.

"É impossível um refrigerador realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente"
Um aparelho que violasse a condição acima seria considerado um refrigerador miraculoso, pois permitiria um resfriamento contínuo sem que fosse necessário fornecer trabalho para esse fim.

Corollary

O refrigerador corresponde ao motor térmico funcionando em sentido inverso.

Rendimento de uma máquina térmica

Pela Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

Durante o processo isotérmico a temperatura é constante, portanto

$$\underbrace{\Delta U}_{0} = \Delta Q - W$$

$$W = \Delta Q$$

$$\boxed{W = Q_1 - Q_2}$$

Definindo o rendimento como

$$\eta = \frac{\overbrace{\text{Trabalho fornecido}}^{Q_1 - Q_2}}{\text{Calor consumido}}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Rendimento de uma máquina térmica

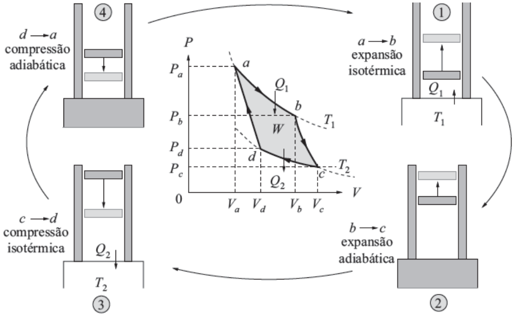
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \ (\eta < 1)$$

Ciclo de Carnot

O ciclo de Carnot é uma máquina ideal que funciona em um processo cíclico, onde absorve uma quantidade de calor Q_1 da fonte quente a temperatura T_1, e converte parte desse calor em trabalho W, e o restante Q_2 é devolvido para a fonte fria a temperatura T_2.

Corollary

Em uma máquina ideal, todos os processos são reversíveis e sem perdas de energia devido a atritos ou turbulências.



As quatro etapas do ciclo de Carnot.

Ciclo de Carnot

- ✓ Para se ter o máximo rendimento é necessário que o processo seja reversível e sem atrito ou turbulências (o atrito aumenta a anergia dissipada para a fonte fria na forma de calor);
- ✓ Nenhuma máquina térmica possui rendimento maior que a máquina de Carnot que opera nas mesmas temperaturas;
- ✓ A compressão e expansão do gás ocorre durante os processos adiabáticos onde $Q = 0$;
- ✓ A transferência de Calor devem ocorrer nos processos isotérmicos onde a temperatura é constante e $\Delta U = 0$.

Quantidade de calor recebido e cedido em um ciclo de Carnot

Para calcular o rendimento da máquina de Carnot, primeiramente calculamos o calor recebido Q_1 e o calor cedido Q_2. Em um processo isotérmico temos que $Q = W$, ou seja, a quantidade de calor Q é igual ao trabalho realizado pelo gás, portanto

$$Q = W = \int_{V_i}^{V_f} P dV.$$

Mas pelo gás ideal temos $PV = nRT$, ou seja,

$$P = \frac{nRT}{V}.$$

Substituindo na expressão acima encontramos

$$Q = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV,$$

$$Q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

Rendimento de uma máquina de Carnot

No caso das isotermas T_1 e T_2, referentes aos processos isotérmicos $a \to b$ e $c \to d$ da máquina de Carnot teremos

$$Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right),$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right).$$

V_a, V_b, V_c e V_d representam os volumes iniciais e finais de cada das quatro etapas do ciclo de Carnot. Dividindo ambas as equações encontramos

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln\left(V_b/V_a\right)}{T_2 \ln\left(V_d/V_c\right)},$$

e usando a propriedados dos logaritmos, onde

$$\ln\left(V_d/V_c\right) = -\ln\left(V_c/V_d\right),$$

teremos

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1 \ln\left(V_b/V_a\right)}{T_2 \ln\left(V_c/V_d\right)},$$

Rendimento de uma máquina de Carnot (continuação)

Por outro lado, nos processos adiabáticos $b \to c$ e $d \to d$ encontramos

$$V_b^{\gamma-1} T_1 = V_c^{\gamma-1} T_2,$$
$$V_a^{\gamma-1} T_1 = V_d^{\gamma-1} T_2.$$

Reorganizando os termos teremos

$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}}.$$

Para que a equação acima seja satisfeita, obrigatoriamente deveremos ter

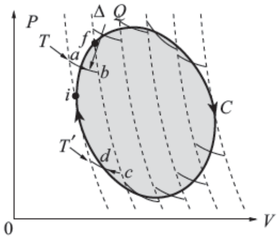
$V_b/V_a = V_c/V_d$. Isso implica que

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1 \cancel{\ln\left(V_b/V_a\right)}}{T_2 \cancel{\ln\left(V_c/V_d\right)}},$$
$$\boxed{\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}.}$$

Substituindo em η e considerando o valor absoluto de Q_1 e Q_2 teremos

$$\boxed{\eta = \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).}$$

Teorema de Clausis



Infinitos ciclos de Carnot formando o caminho C.

Sabendo que no ciclo de Carnot reversível vale a relação

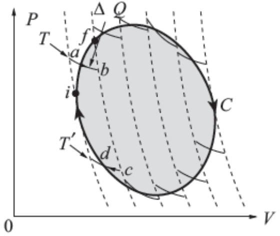
$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

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

Se o processo envolver diversos ciclos de Carnot teremos

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots + \frac{Q_N}{T_N} = \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Teorema de Clausis (continuação)



Infinitos ciclos de Carnot formando o caminho C.

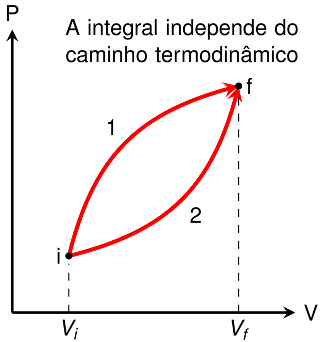
No limite contendo infinitos ciclos de modo que $Q \to dQ$, a somatória se transforma em uma integral, onde

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = 0, \quad \text{(Reversível)}.$$

No entanto, cada ciclo de Carnot é constituído do termo referente ao calor que entra na máquina (positivo) e calor que sai (negativo). No caso de processos irreversíveis, a somatória se reduz a um valor negativo, portanto

$$\oint_C \frac{dQ}{T} < 0, \quad \text{(Irreversível)}.$$

Entropia



Dois caminhos diferentes, 1 e 2.

Pelo teorema de Clausius

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = \int_i^f \left[\frac{dQ}{T}\right]_1 + \underbrace{\int_f^i \left[\frac{dQ}{T}\right]_2}_{-\int_i^f \left[\frac{dQ}{T}\right]_2} = 0,$$

$$\int_i^f \left[\frac{dQ}{T}\right]_1 = \int_i^f \left[\frac{dQ}{T}\right]_2,$$

$$S_f^{(1)} - S_i^{(1)} = S_f^{(2)} - S_i^{(2)},$$

o que resulta em $S_i^{(1)} = S_i^{(2)}$ e $S_f^{(1)} = S_f^{(2)}$.

Entropia como função de estado

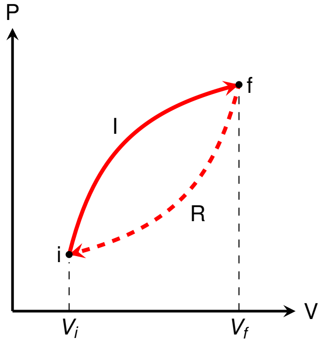
Em processos reversíveis, o teorema de Clausius sugere uma nova variável de estado que independe do caminho. Essa variável é chamada de entropia S, onde

$$\boxed{\int_i^f \frac{dQ}{T} = S_f - S_i \quad \text{(Reversível).}}$$

Assim como a energia interna U, a entropia também pode ser uma função de estado das variáveis termodinâmicas pressão, volume e temperatura, onde

$$S \equiv S(P, V),$$
$$S \equiv S(V, T),$$
$$S \equiv S(P, T).$$

Entropia em processos irreversíveis



Processos reversível (R) e irreversível (I) entre os estados i e f.

Pelo teorema de Clausius

$$\int_i^f \left[\frac{dQ}{T}\right]_I + \underbrace{\int_f^i \left[\frac{dQ_R}{T}\right]_R}_{-(S_f - S_i)} < 0$$

Variação da entropia no processo irreversível

$$\underbrace{\int_i^f \frac{dQ}{T} = \Delta S_I}_{\text{irreversível}} < \underbrace{\Delta S_R}_{\text{reversível}}$$

Aplicação da Termodinâmica no estudo da variação da entropia do universo

O universo pode se tratado termicamente como um sistema adiabático, de modo que $Q = 0$,

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = 0.$$

Isso fornece

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= 0 \quad \text{(Reversível)}, \\ S_f - S_i &> 0 \quad \text{(Irreversível)}. \end{aligned}$$

Corollary

No universo a entropia nunca pode diminuir! Ela aumenta para processos irreversíveis e torna-se constante para processos reversíveis.

Transformações adiabática e isotérmica reversíveis

Em uma transformação adiabática temos que $dQ_R = 0$. Sabendo que $\Delta S = \frac{dQ}{T}$, isso implica que

$$\boxed{\Delta S = S_f - S_i = 0, \quad \text{(Transformação adiabática reversível).}}$$

Em uma transformação isotérmica, temos que $T = cte$. Como exemplo, no caso de uma transição de fase, sabemos que $Q = mL$, onde L é o calor latente. Substituindo

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int_i^f dQ,$$

$$\boxed{\Delta S = \frac{mL}{T} \quad \text{(Transição de fase).}}$$

Transferência de calor

Na transferência de calor para um objeto de massa m devido a variação de temperatura dT teremos $dQ = mcdT$, substituindo na expressão da entropia

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T},$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{mcdT}{T},$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{mcdT}{T},$$

$$\boxed{\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right).}$$

Entropia e máquinas térmicas

No ciclo de Carnot temos que a variação da entropia ΔS nos processos adiabáticos é zero, pois Q=0. Sabendo que nos processos isotérmicos temos $\Delta S = \frac{Q}{T}$ e que $\Delta S_{\text{Total}} \geq 0$. Se $\Delta S_{\text{sistema}} = 0$ temos

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0,$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

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

Sabemos que $T_1 \neq 0$ e $T_2 \neq 0$, portanto a única maneira de termos $Q_2 = 0$ é se $Q_1 = 0$ (uma máquina que não existe!).

Corollary

A segunda lei da termodinâmica impede que todo calor Q_1 recebido pela máquina térmica seja inteiramente convertido na forma de trabalho.

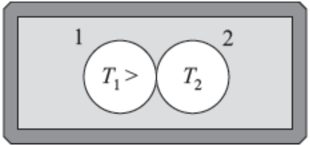
Condução de calor

Considere dois objetos 1 e 2 a temperaturas diferentes, a variação total da entropia do sistema é a variação da entropia de cada objeto quando um recebe uma quantidade de calor Q_1 e o outro cede uma quantidade de calor Q_2, ou seja,

$$dS = dS_1 + dS_2,$$

$$dS = -\frac{dQ_R}{T_1} + \frac{dQ_R}{T_2}$$

$$dS = dQ_R\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0,$$



Contato térmico entre 1 e 2.

ou seja, T_1 deve ser maior que T_2.

Observações[1]

Esta apresentação está disponível para download no endereço
https://flavianowilliams.github.io/education

[1] Este material está sujeito a modificações. Recomenda-se acompanhamento permanente.

Referências

D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, Fundamentos de física. Mecânica, v.2, 10. ed., Rio de Janeiro, LTC (2016)