

Segunda Lei da Termodinâmica

Flaviano Williams Fernandes

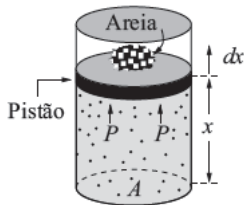
Instituto Federal do Paraná
Campus Irati

2 de Junho de 2021

Sumário

- 1 Processos cíclicos
- 2 Máquinas térmicas
- 3 Entropia
- 4 Casos particulares
- 5 Apêndice

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.

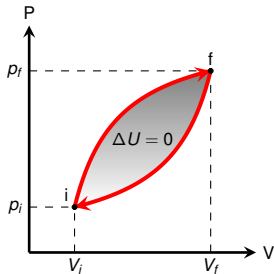
Diagrama pressão versus volume em processos cíclicos

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.

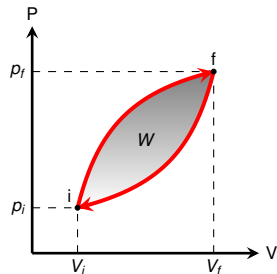
Trabalho realizado pelo gás em processos cíclicos

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),

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

Corollary

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



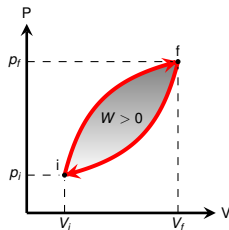
Representação de trabalho em um processo cíclico.

Trabalho e sentido do processo cíclico

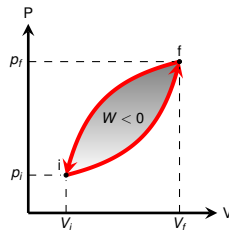
Corollary

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.

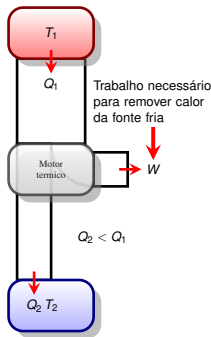
Corollary

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



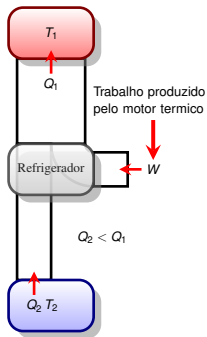
Máquina térmica conectada nas fontes quente T_1 e fria T_2 .

"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

$$\underline{\Delta U} = \Delta Q - W$$

0

$$W = \Delta Q$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

Definindo o rendimento como

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

Rendimento de uma máquina térmica

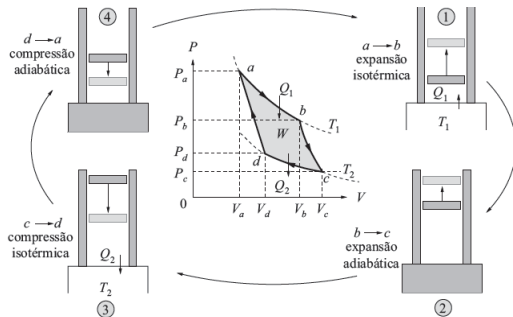
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, (\eta < 1)$$

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 $a \rightarrow b$ e $c \rightarrow d$ 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

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

e usando a propriedades dos logaritmos, onde

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

teremos

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

Rendimento de uma máquina de Carnot (continuação)

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

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

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

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 Clausius

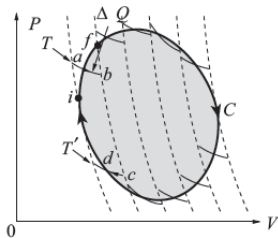
Sabendo que no ciclo de Carnot reversível vale a relação

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

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

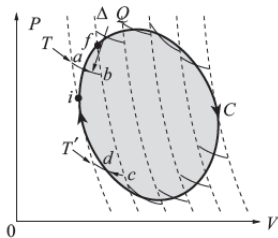
Se o processo envolver diversos ciclos de Carnot teremos

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



Infinitos ciclos de Carnot formando o caminho C.

Teorema de Clausius (continuação)



Infinitos ciclos de Carnot formando o caminho C.

No limite contendo infinitos ciclos de modo que $Q \rightarrow dQ$, 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

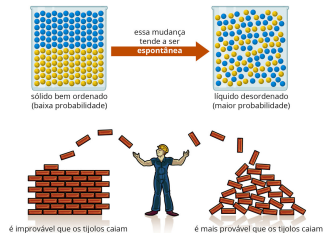
$$\oint_C \frac{dQ}{T} < 0, \quad (\text{Irreversível}).$$

O que é entropia?

De acordo com Boltzmann a entropia S está relacionado com a probabilidade do número de estados que um sistema possui a nível molecular, dado pela fórmula

$$S = k_B \ln w,$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e w a probabilidade de microestados no sistema físico.



Exemplo de entropia usando tijolos.

Entropia

Se todas as moléculas estão no mesmo estado, isso corresponde a um estado altamente ordenado, onde o aumento dos estados acarreta no caos no sistema.

Entropia a partir do enunciado de Clausius



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

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

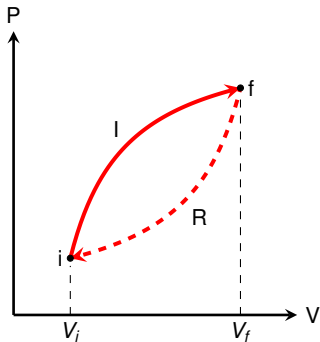
Assim como a energia interna U , a entropia também pode ser uma função de estado das variáveis termodinâmicas pressão, volume e temperatura, onde

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

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

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

Entropia em processos irreversíveis



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

Pelo teorema de Clausius

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

$$\int_i^f \left[\frac{dQ}{T} \right]_I - (S_f - S_i) < 0,$$

$$\boxed{\int_i^f \frac{dQ}{T} < \Delta S.}$$

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

$$S_f - S_i = 0 \quad (\text{Reversível}),$$

$$S_f - S_i > 0 \quad (\text{Irreversível}).$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

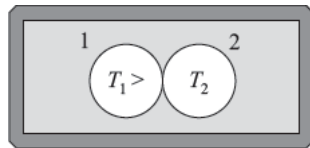
Considere dois objetos 1 e 2 a temperaturas diferentes, a variação total da entropia do sistema é a variação da entropia de cada objeto quando um recebe uma quantidade de calor Q_1 e o outro cede uma quantidade de calor Q_2 , ou seja,

$$dS = dS_1 + dS_2,$$

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

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

ou seja, T_1 deve ser maior que T_2 .



Contato térmico entre 1 e 2.

Observações¹

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

¹Este 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)