



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



Termodinâmica

Segunda Lei da Termodinâmica



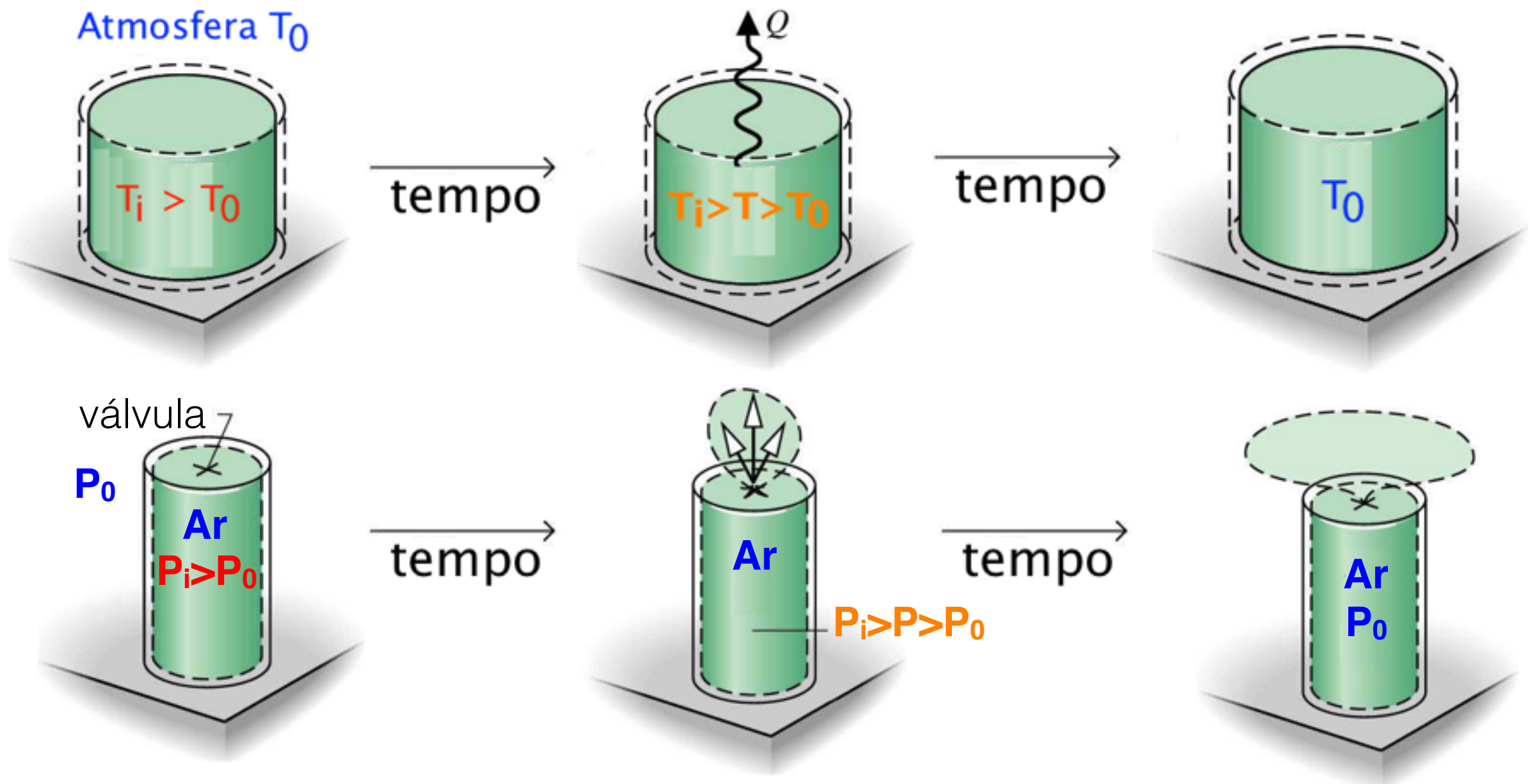
Leis da termodinâmica são a expressão matemática de observações da processos da natureza.

Lei Zero - Equilíbrio Térmico

1a Lei - Relaciona calor, trabalho e energia

2a Lei - Impõe restrição à direção em que processos *espontâneos*,
“naturais da vida” podem ocorrer.

1ª lei da termodinâmica não estabelece restrições no sentido da interação de calor ou trabalho. De nossa experiência sabemos que há um único sentido para os processos *espontâneos*, veja os exemplos:



Aspectos importantes dos experimentos anteriores:

- *a condição inicial pode ser restaurada, mas não espontaneamente. Alguma mudança permanente na condição da vizinhança ocorreria;
- *existe a possibilidade de realização de trabalho à medida que o equilíbrio é atingido.

Perguntas:

- *Qual é o valor teórico máximo para o trabalho que poderia ser realizado?
- *Quais os fatores que poderiam impedir a realização do valor máximo?



Aspectos da 2ª Lei da Termodinâmica:

- prever a direção de processos;
- estabelecer condições para o equilíbrio;
- determinar o melhor desempenho teórico de ciclos, motores e dispositivos;
- avaliar quantitativamente os fatores que impedem a obtenção do melhor desempenho teórico;
- definir uma escala de temperatura independente das propriedades de qualquer substância termométrica.



Máquina Térmica: dispositivo que, **operando segundo um ciclo termodinâmico**, realiza um trabalho líquido positivo ao custo de interação de calor com um corpo a uma temperatura elevada e para um corpo a temperatura baixa.

Reservatório Térmico: sistema com capacidade térmica elevada, de modo que qualquer interação de calor é **insuficiente para alterar significativamente sua temperatura**.

Exemplo de motor térmico



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Aplicando a 1ª lei ao motor:

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

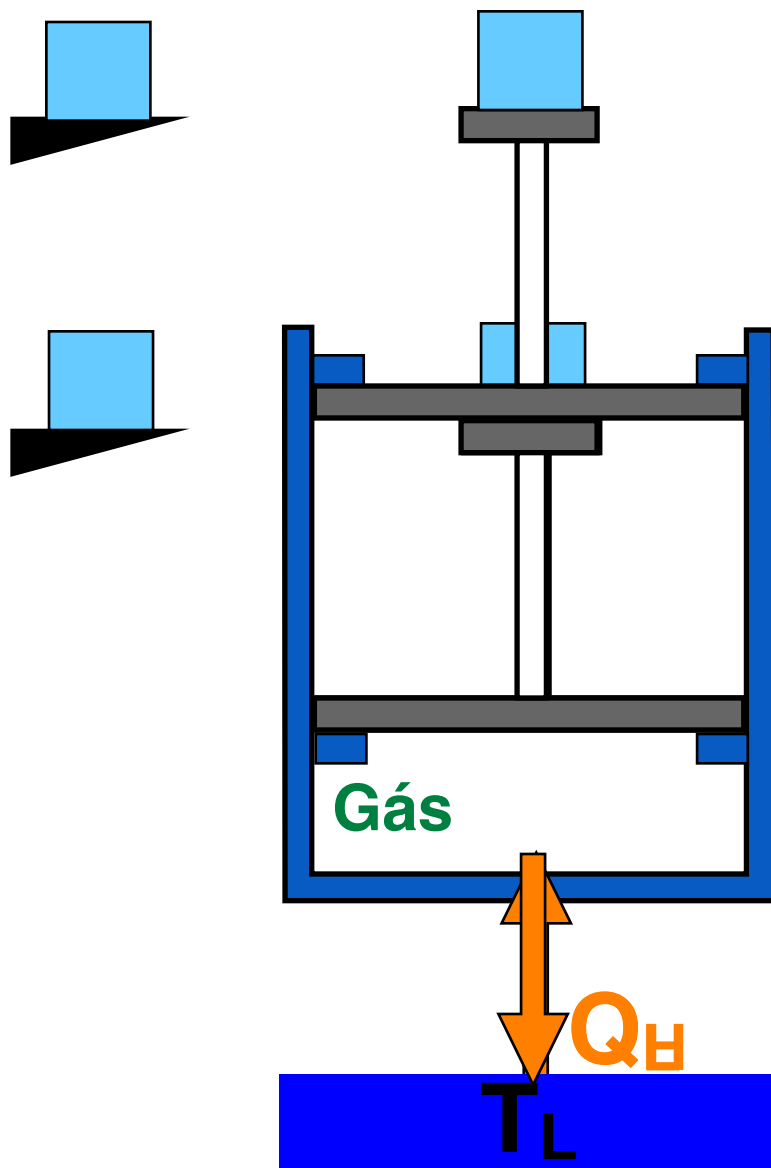
$$W_{\text{ciclo}} = Q_H - Q_L$$

Podemos definir um rendimento:

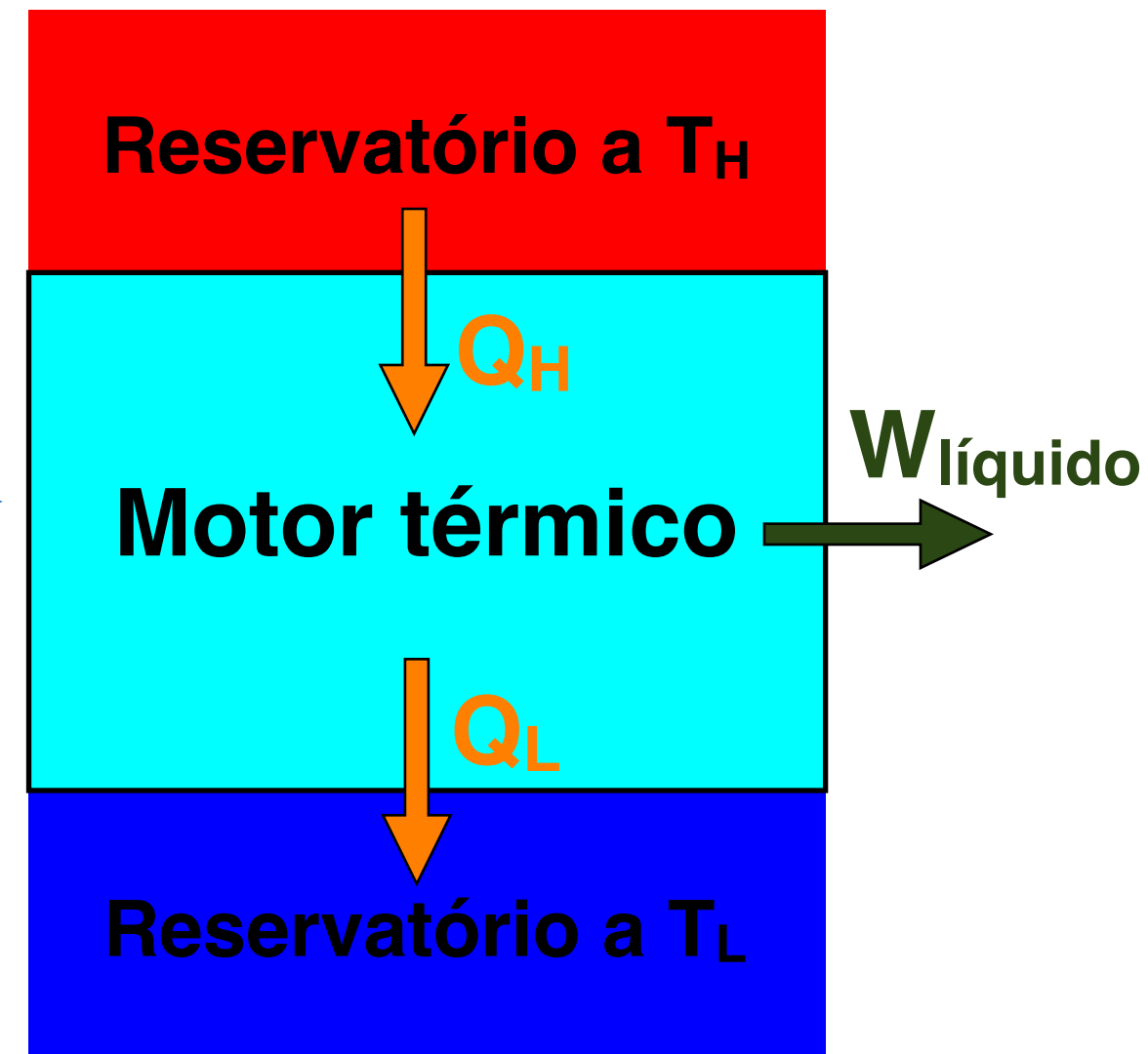
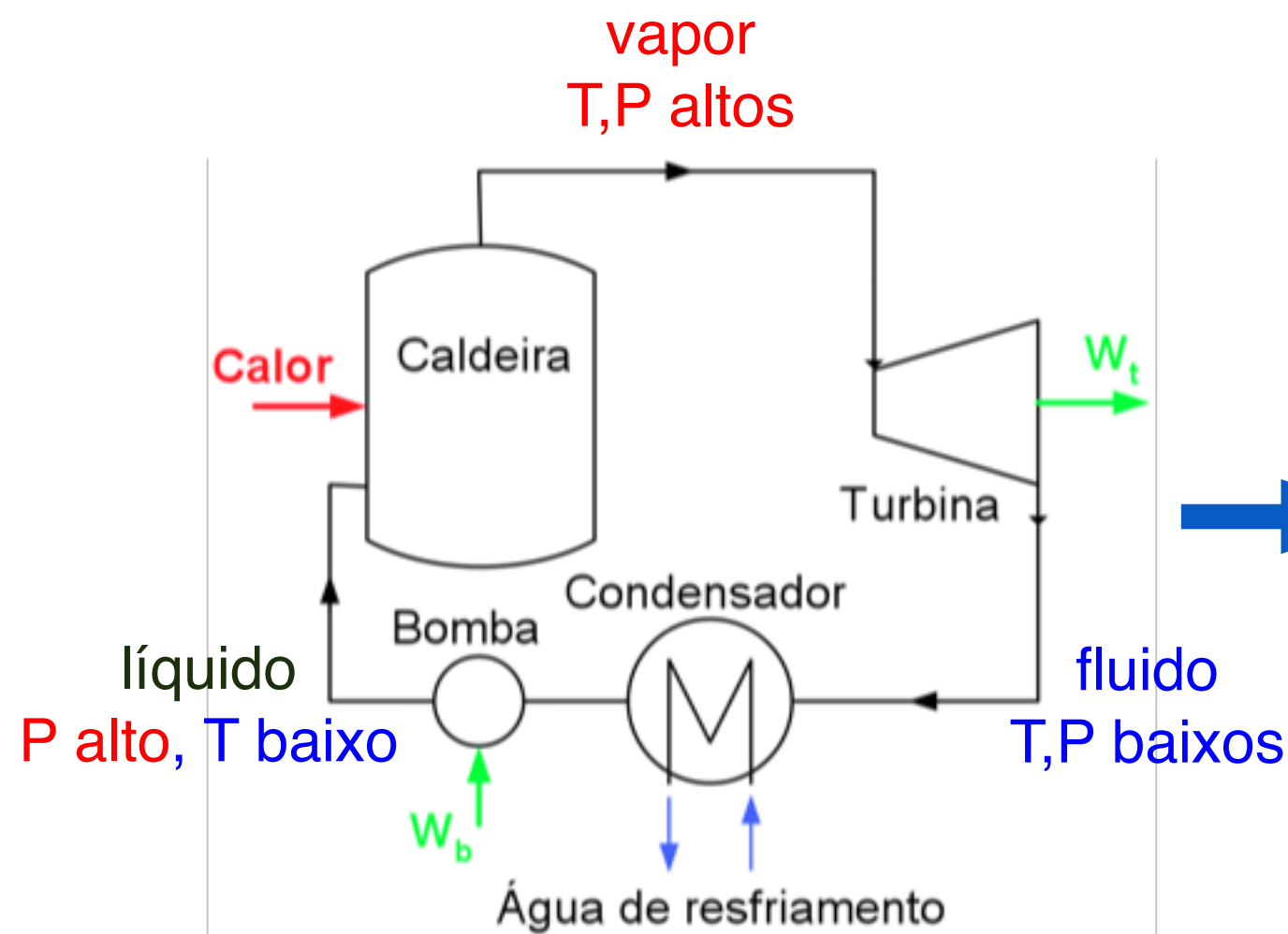
$$\eta_{\text{motor}} = \frac{\text{efeito desejado}}{\text{gasto}} = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_H}$$

$$\eta_{\text{motor}} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

*Note que para o motor operar $Q_L \neq 0$, o que significa que $\eta < 1$.



Esquema

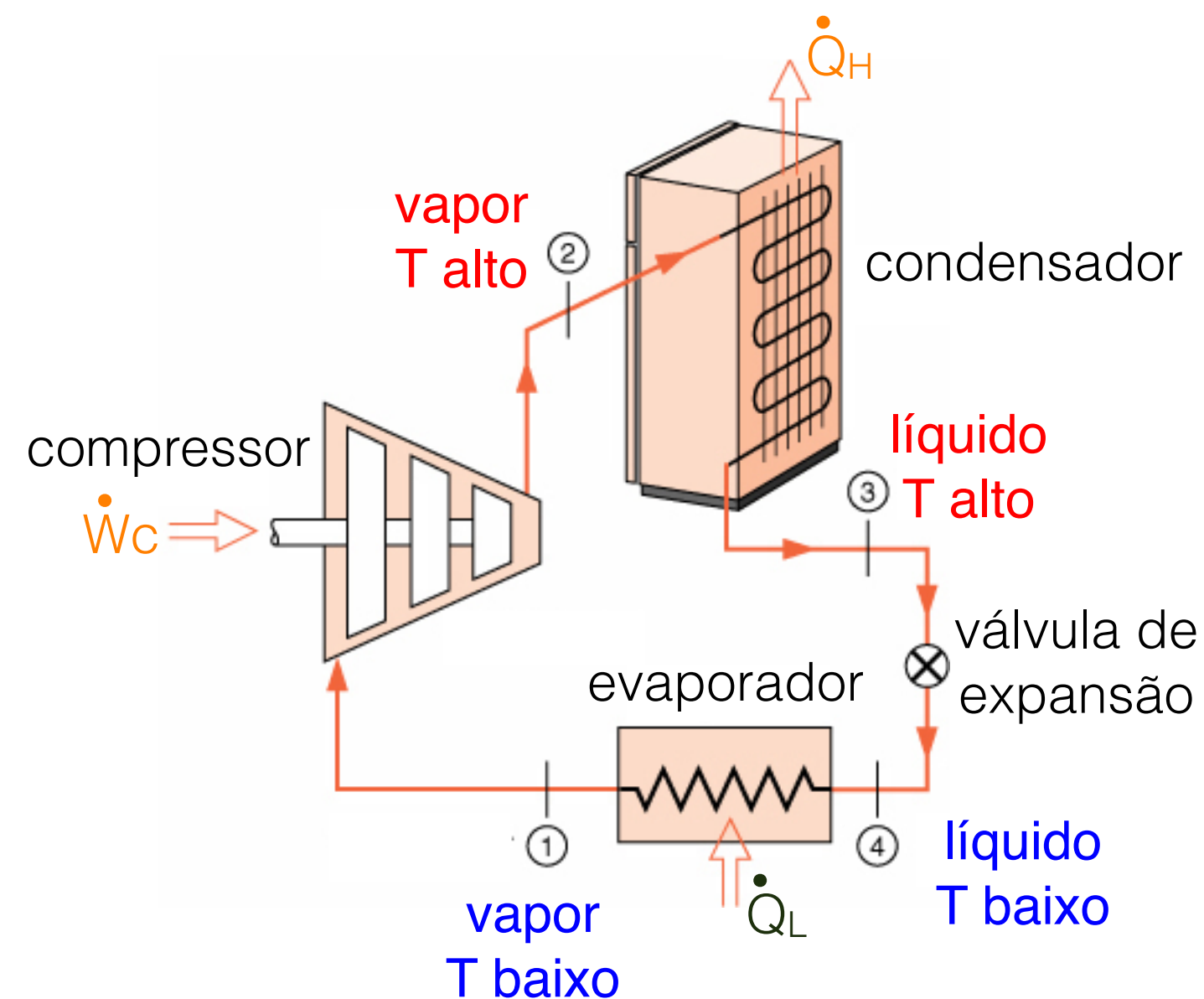


★ Podemos trabalhar, também, com potências!

Ciclo de refrigeração



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



Aplicando a 1ª lei ao refrigerador:

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

$$W_c = Q_L - Q_H$$

Coeficiente de desempenho:

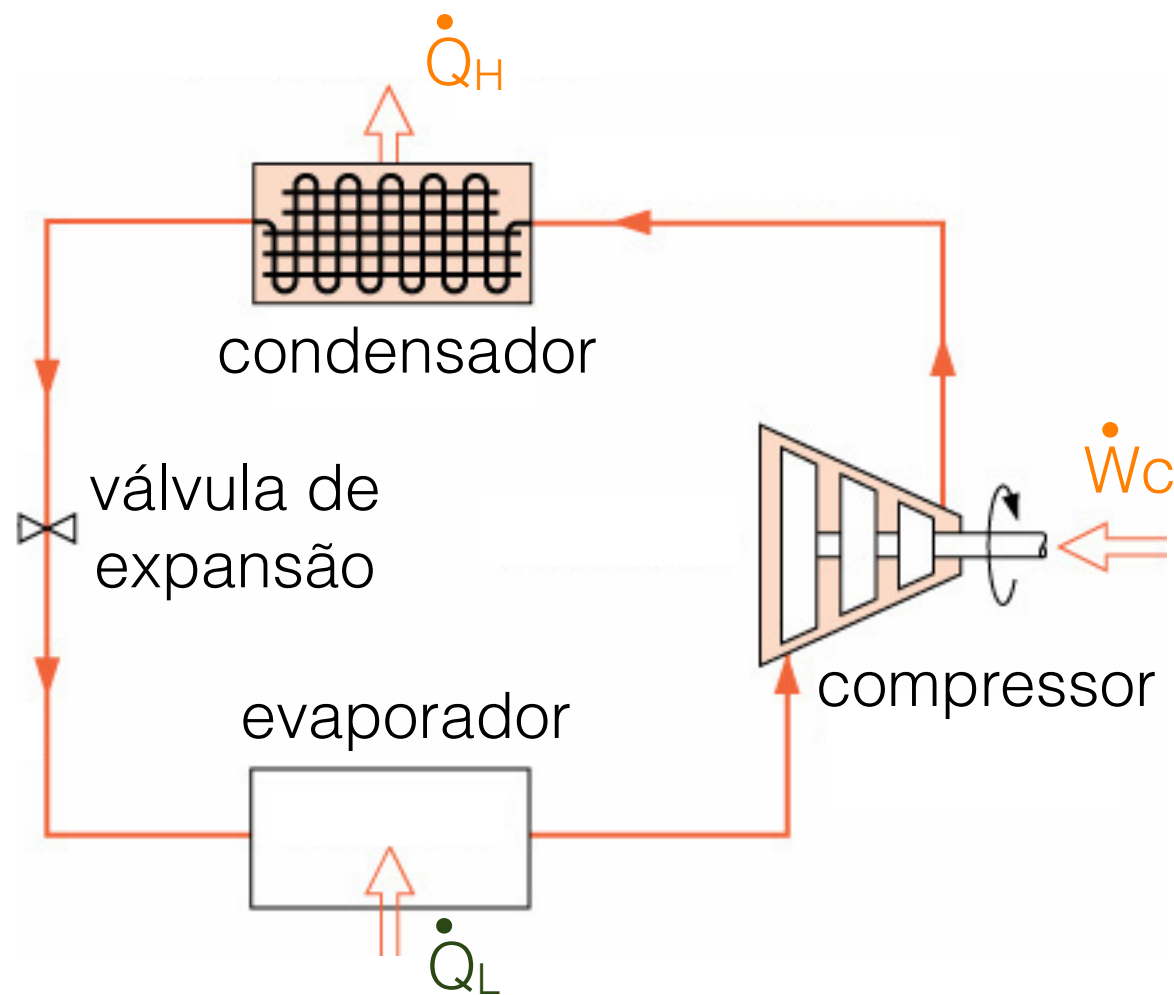
$$\beta = \frac{Q_L}{-W_c}$$

*Note que β pode, e de preferência deve, ser maior do que 1.



Bomba de calor

Objetivo da bomba é aquecimento,
por exemplo de uma piscina



Por que não utilizar um dispositivo
mais simples e barato como um
resistor?

Aplicando a 1ª lei à bomba de calor

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

$$W_c = Q_L - Q_H$$

Coeficiente de desempenho:

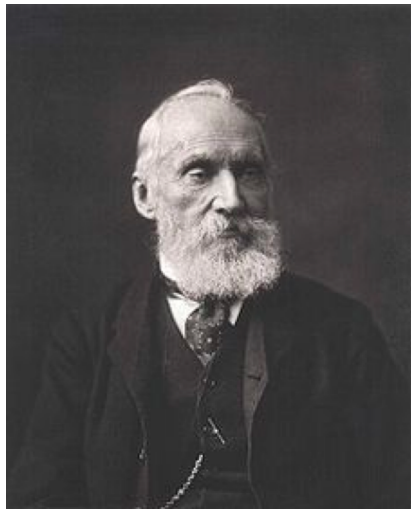
$$\beta = \frac{Q_H}{-W_c}$$

*Note que β pode, e de preferência
deve, ser maior do que 1.

Enunciados da 2ª Lei



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



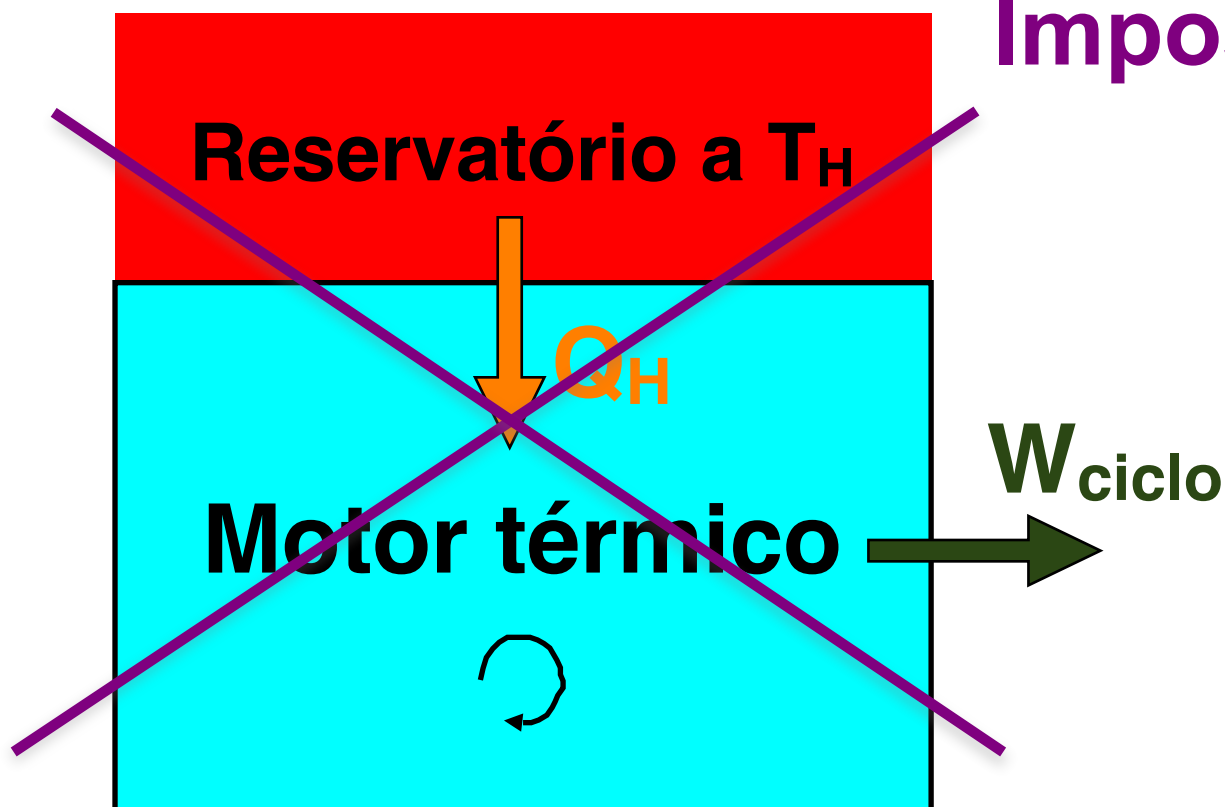
1824-1907

Enunciado de Kelvin-Planck: é impossível construir um dispositivo que opere em um ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos além do levantamento de um peso e troca de calor com um único reservatório térmico.



1858-1947

Impossível!



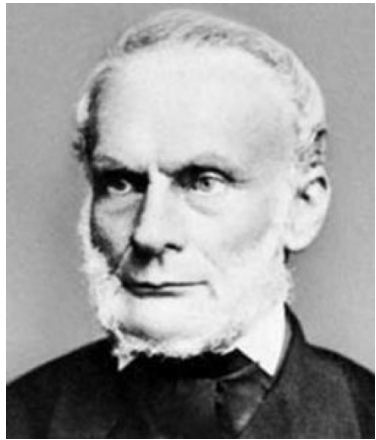
$$1^a \text{ Lei: } W_{ciclo} = Q_{ciclo}$$

$$2^a \text{ Lei: } \cancel{W_{ciclo} \geq 0}$$

$$W_{ciclo} \leq 0$$

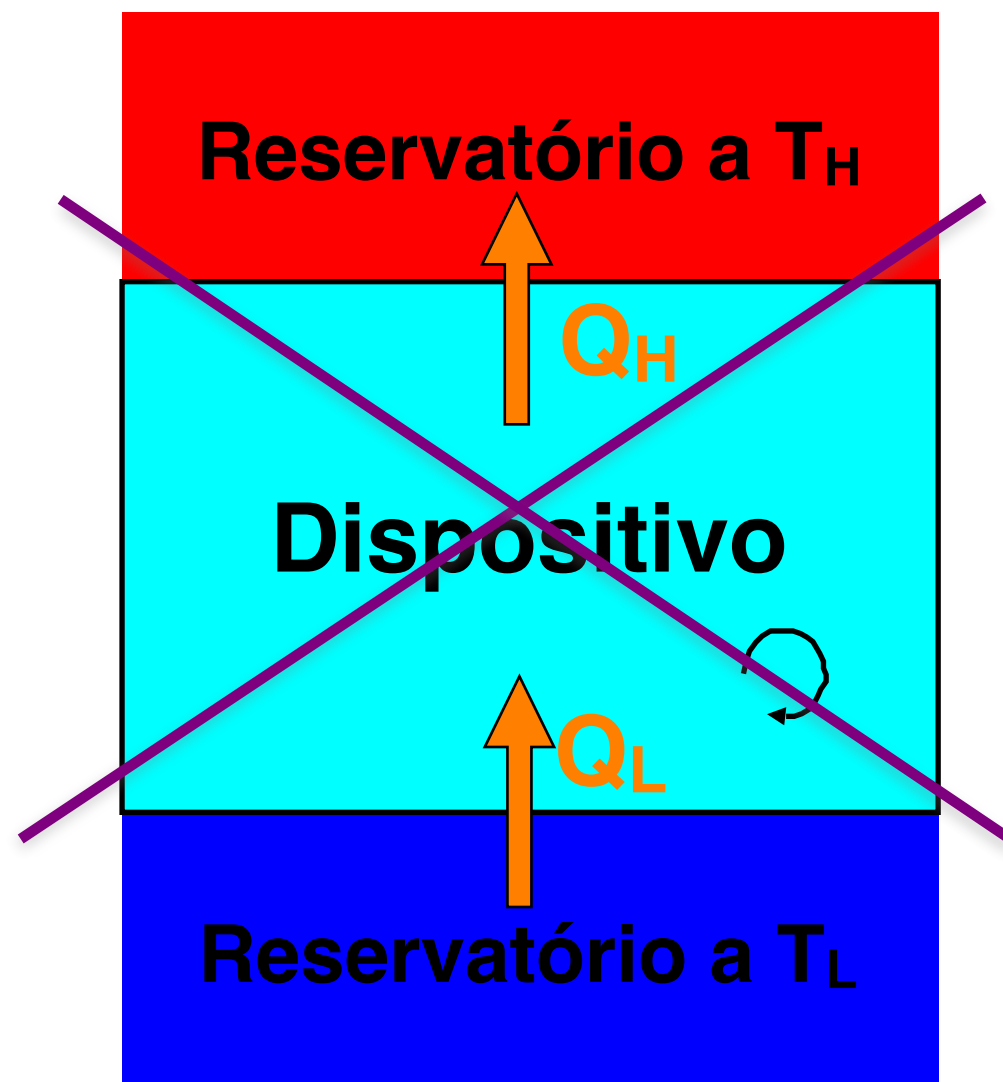


Enunciados da 2ª Lei



1822-1888

Enunciado de Clausius: é impossível construir um dispositivo que opere, segundo um ciclo, e que não produza outros efeitos além da transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente.



Impossível!

$$1^a \text{ Lei: } Q_{\text{ciclo}} = Q_H = Q_L$$

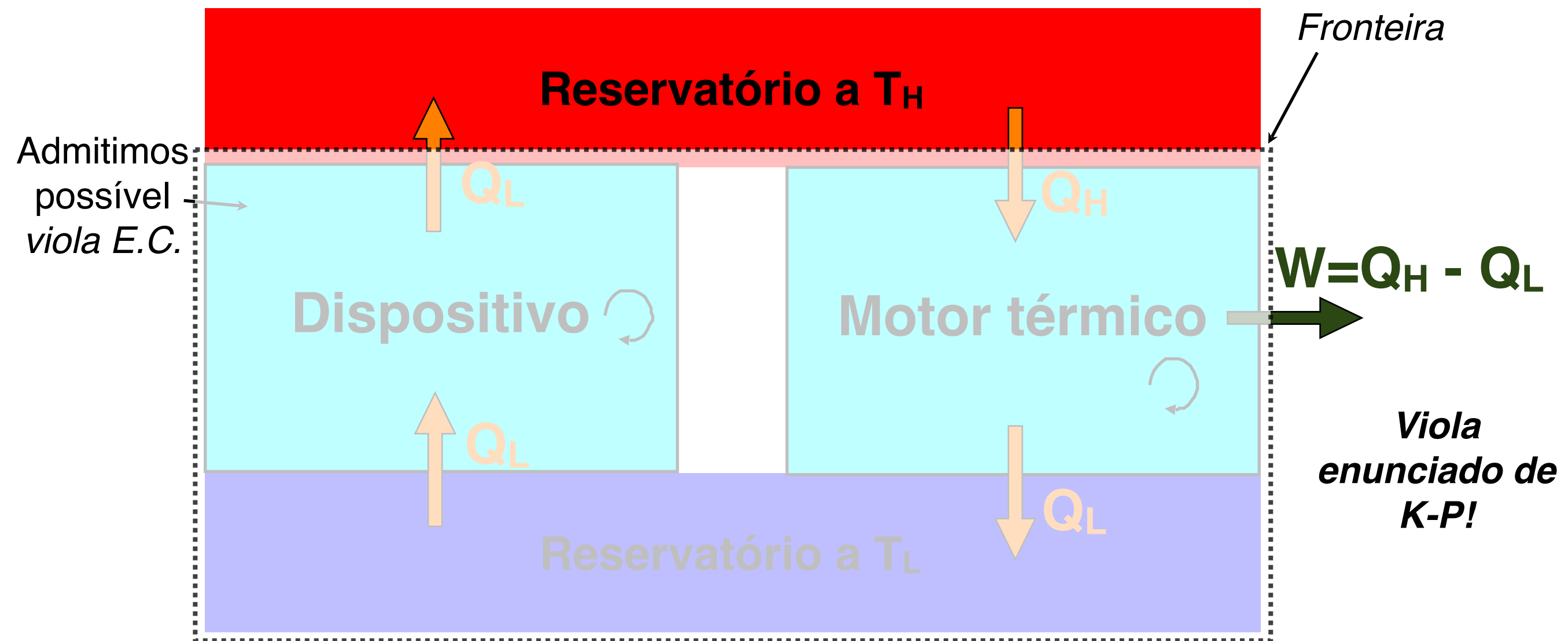
$$2^a \text{ Lei: } W_{\text{ciclo}} \leq 0$$

Equivalência entre enunciados



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

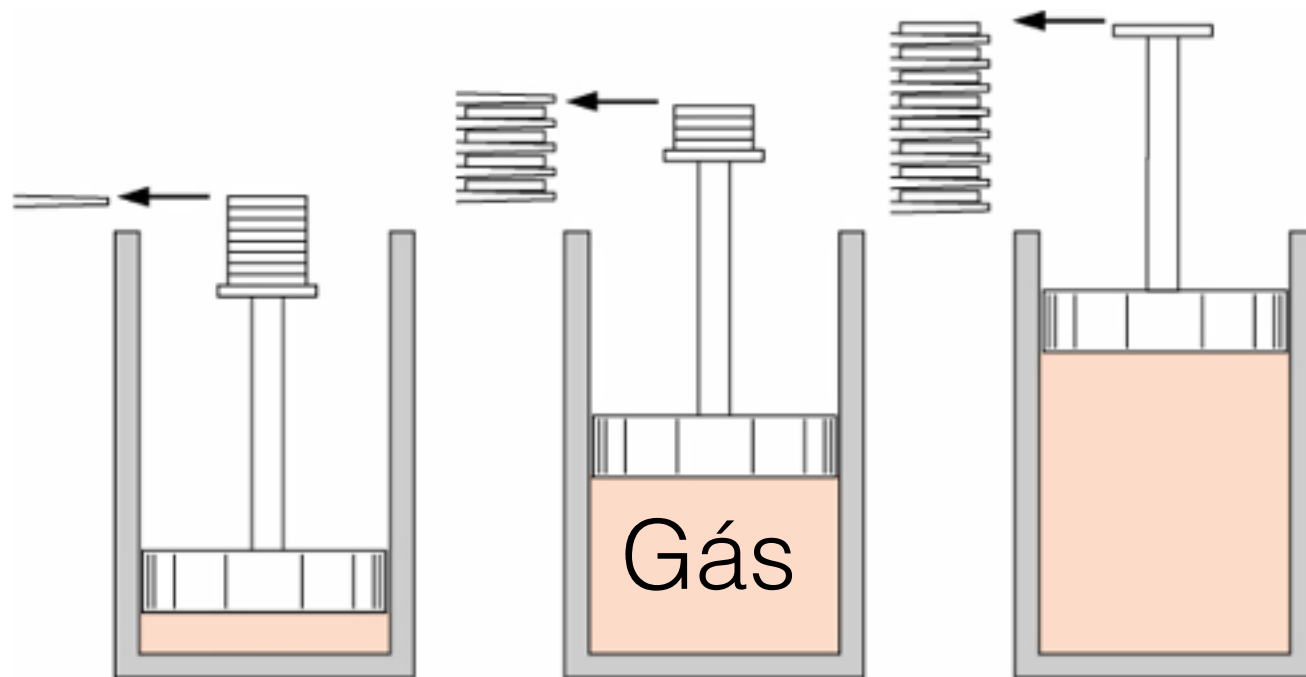
Para demonstrar a equivalência entre os enunciados devemos provar que a violação do enunciado de Clausius implica na violação do enunciado de Kevin – Planck e vice-versa. Vamos fazer apenas a primeira demonstração.



♦ **Processo reversível:** processo que, depois de ocorrido, pode ser revertido sem deixar nenhum traço no sistema e nas redondezas.

♦ **Processo reversível:** processo em que o sistema e todas as partes que compõe sua vizinhança puderem ser restabelecidos exatamente aos seus respectivos estados iniciais.

Exemplo (expansão adiabática):



Note:

♦ um único valor de P e T descreve o estado do gás durante o processo de expansão;

♦ o processo pode ser revertido. Um processo de compressão seguindo o histórico de P e T , inversamente, pode ser realizado recolocando os pesos;

♦ a vizinhança retornou ao seu estado original (mesmo valor em módulo do trabalho na expansão e na compressão).

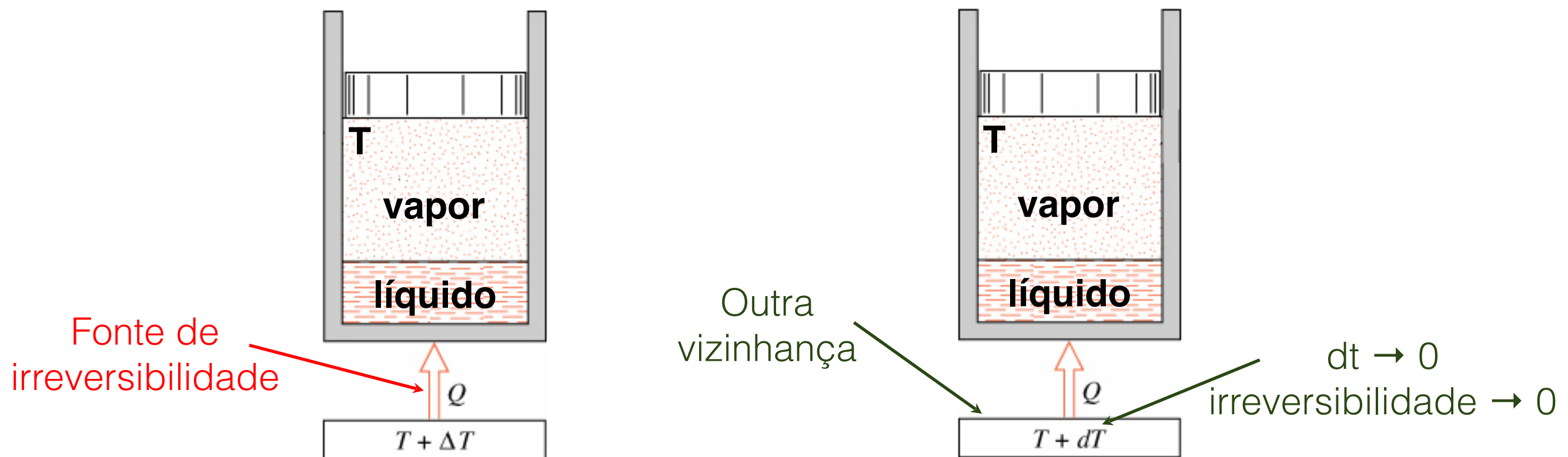


- ★ Expansão não resistida;
- ★ Transferência de calor com diferença de temperatura;
- ★ Atrito;
- ★ Atrito no fluido em escoamento;
- ★ Mistura de duas substâncias;
- ★ Reação química espontânea;
- ★ Efeito Joule.



Processo internamente reversível: é aquele que pode ser realizado de forma reversível, de pelo menos um modo, com outra vizinhança.

Exemplo (sistema $\equiv$ vapor + líquido):



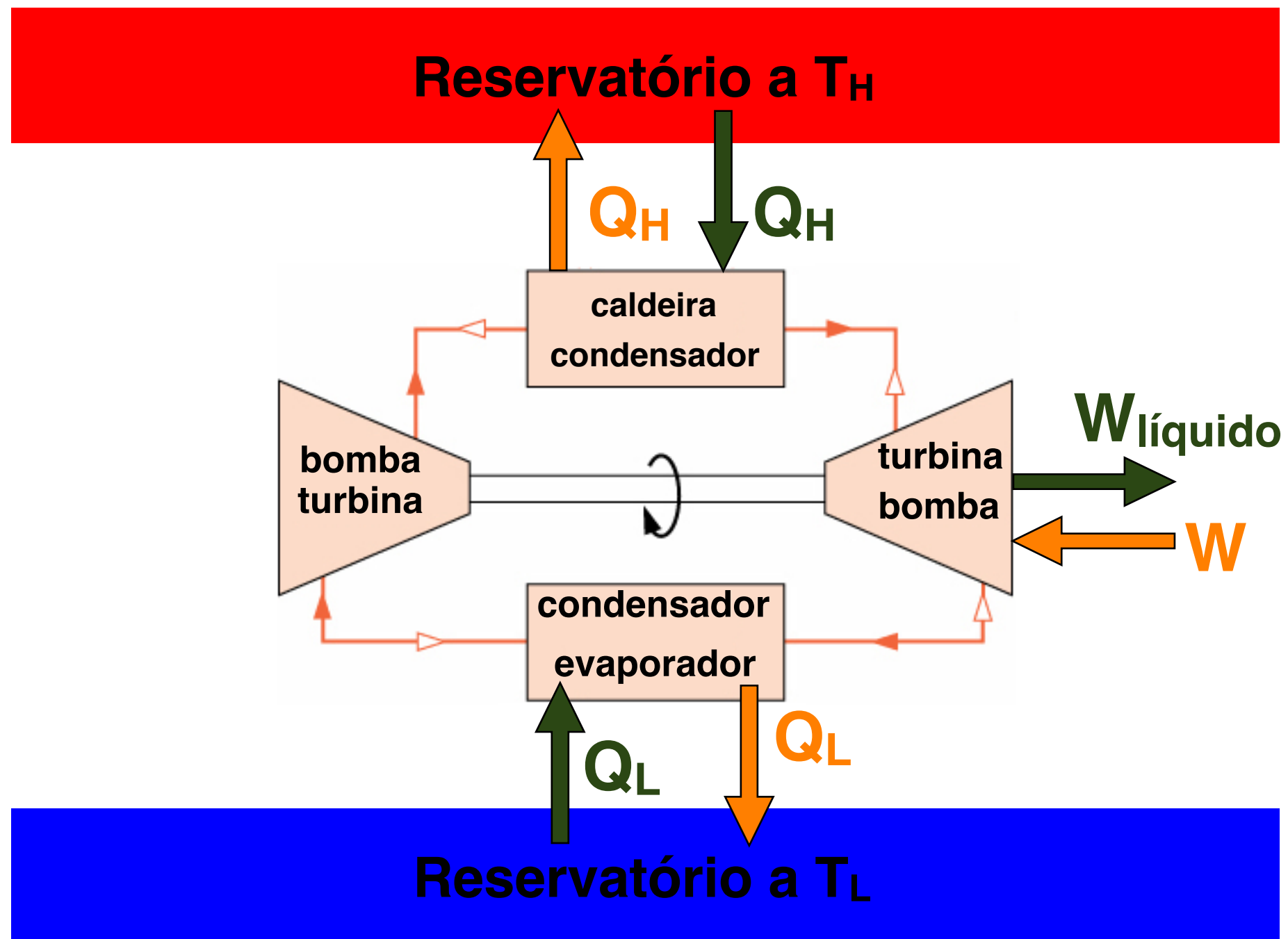


Sadi Carnot
1796-1832

- Ciclo reversível composto por quatro processos;
- Cada estado visitado pelo ciclo é um estado de equilíbrio;
- O sistema pode executar o mesmo ciclo no sentido inverso.



- ★ **Processo 1**: processo reversível isotérmico no qual calor é transferido de ou para o reservatório a alta temperatura;
- ★ **Processo 2**: processo adiabático reversível no qual a temperatura do fluido de trabalho decresce;
- ★ **Processo 3**: processo reversível isotérmico no qual calor é transferido para ou do reservatório a baixa temperatura;
- ★ **Processo 4**: processo adiabático reversível no qual a temperatura do fluido de trabalho aumenta.





1º Corolário: é impossível construir motor que opere entre dois reservatórios térmicos dados e que seja mais eficiente que um motor térmico reversível operando entre os mesmos dois reservatórios.

2º Corolário: todos os motores reversíveis que operam entre dois reservatórios térmicos apresentam o mesmo rendimento.

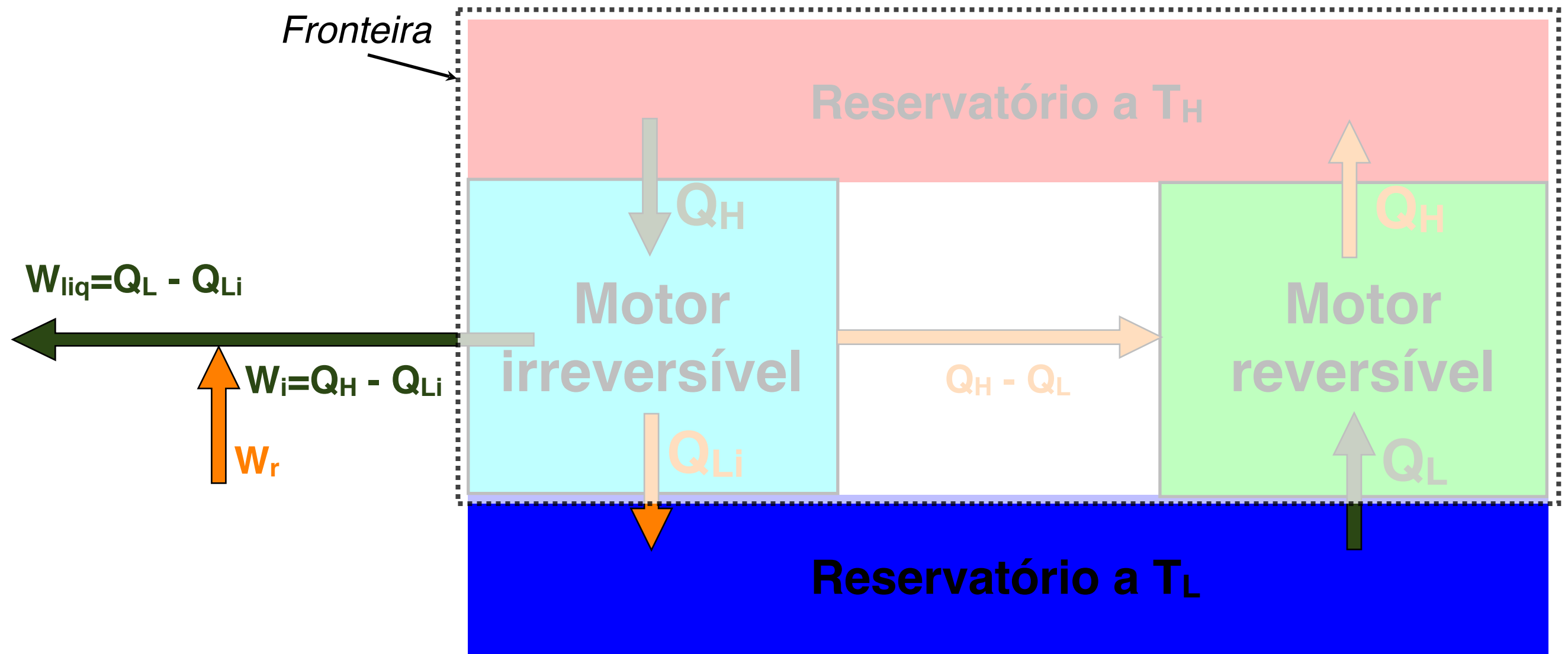
A demonstração dos dois corolários pode ser feita de forma similar àquela demonstração da equivalência entre os dois enunciados da 2ª Lei.

Por exemplo, com referência ao primeiro corolário, admitimos que existe um motor mais eficiente que um reversível e mostramos que essa hipótese conduz a uma violação da 2ª Lei!

Ciclo de Carnot: corolários



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



Viola enunciado de K-P!

A demonstração do 2º corolário é análoga, basta substituir o motor irreversível por um outro reversível e repetir a mesma linha de raciocínio.

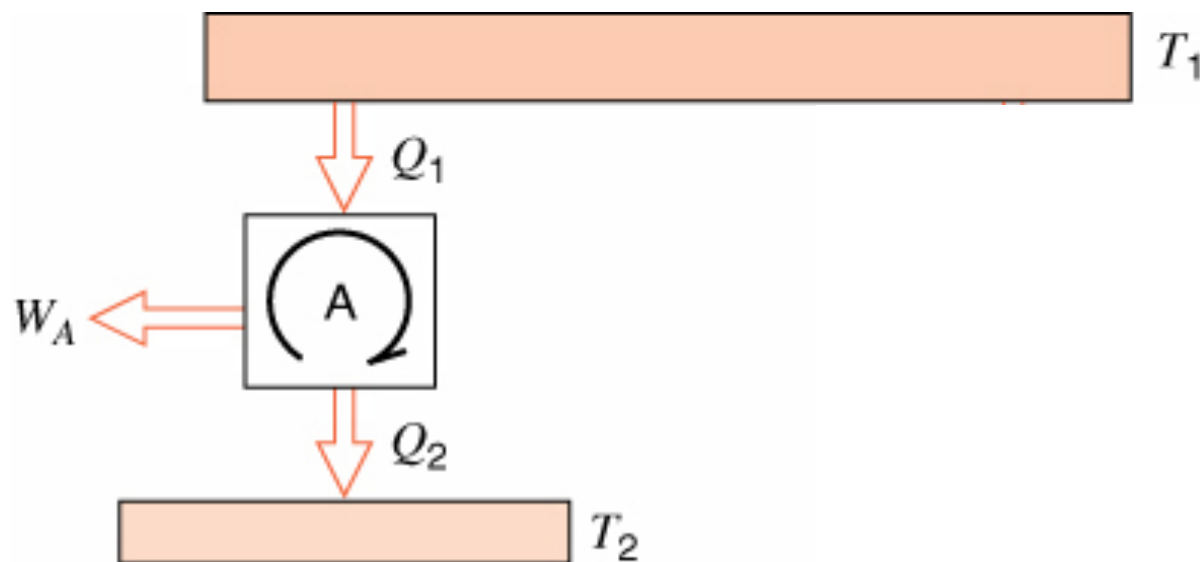


Será que podemos medir a temperatura de forma absoluta independente de uma substância termométrica?

A resposta é sim. Utilizaremos motores reversíveis para alcançar esse fim.

Para um motor térmico: $\eta_{\text{térmica}} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$

Observe a figura:

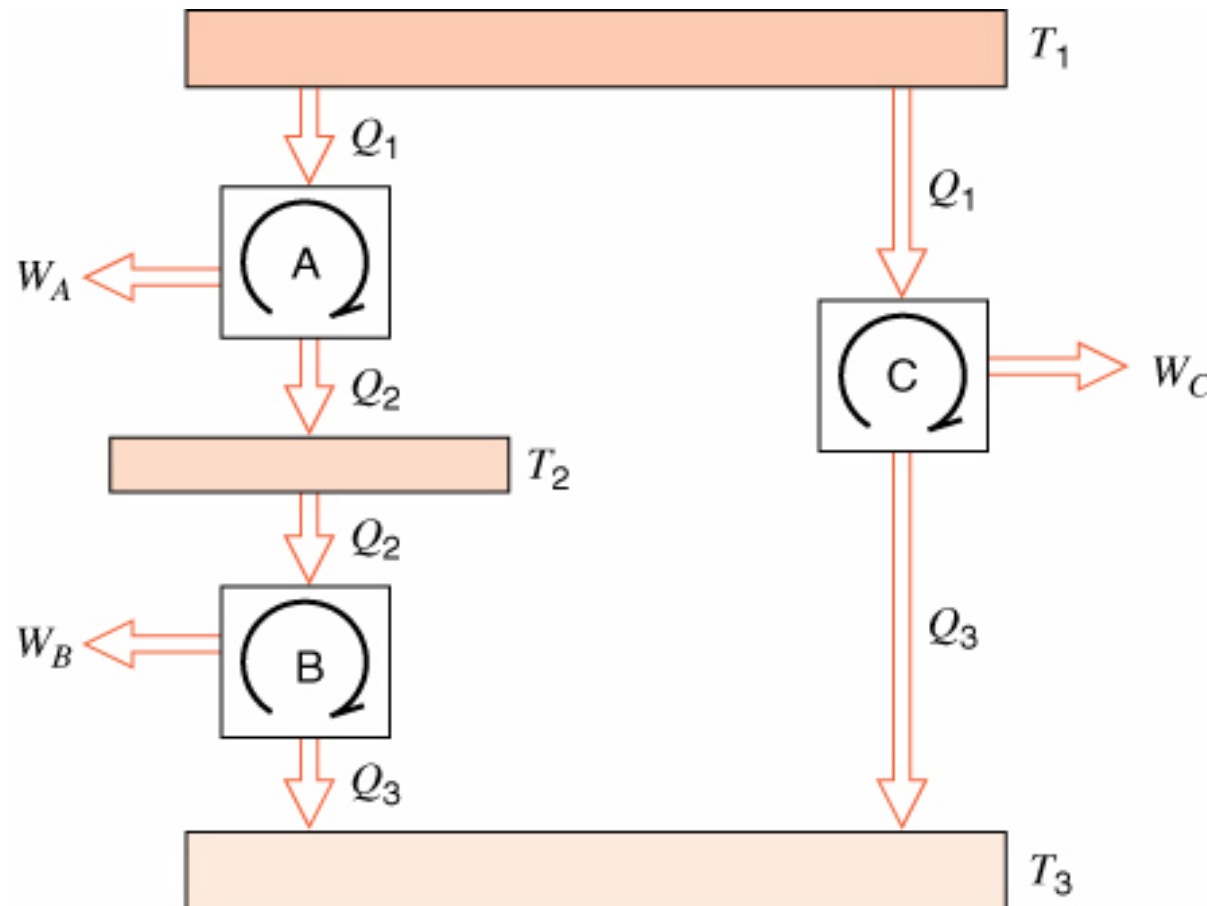


$$\left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{\text{rev}} = f(T_1, T_2)$$

$$\left(\frac{Q_3}{Q_2} \right)_{\text{rev}} = f(T_2, T_3)$$

$$\left(\frac{Q_3}{Q_1} \right)_{\text{rev}} = f(T_1, T_3)$$





$$\frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_3}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow f(T_3, T_1) = f(T_3, T_2) \cdot f(T_2, T_1)$$

mas deve haver uma relação entre as temperaturas tal que:

$$f(T_2, T_1) = \frac{\Psi(T_2)}{\Psi(T_1)} \quad f(T_3, T_2) = \frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_2)}$$

Assim: $f(T_3, T_1) = \frac{\Psi(T_2)}{\Psi(T_1)} \frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_2)} = \frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_1)}$

Kelvin escolheu: $\frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_1)} = \frac{T_3}{T_1}$

Sendo que T é a **escala termodinâmica de temperatura** que, **por acaso**, é igual à **escala dos gases ideais**.

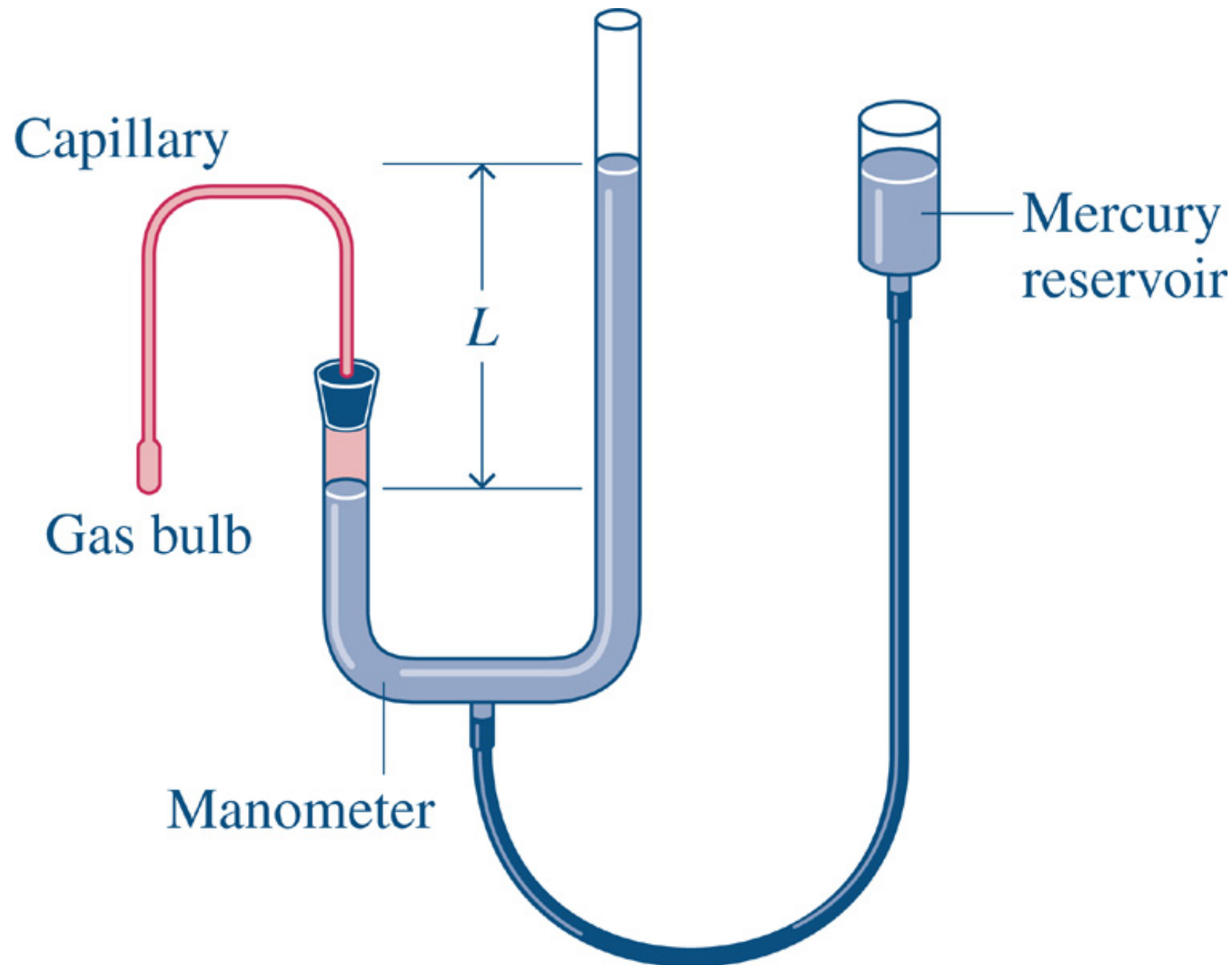


- Definindo-se um reservatório em equilíbrio térmico com o ponto triplo da água e atribuindo-se a este o valor $T=273,16\text{K}$
- Medindo-se, para um ciclo reversível, os calores Q_L e Q_H trocados entre este e reservatório e outro qualquer a T , tem-se

$$\left(\frac{T_L}{T_H}\right) = \left(\frac{Q_L}{Q_H}\right)_{rev}$$

$$T = 273,16 \left(\frac{Q_L}{Q_{PT}}\right)_{rev}$$

Termômetro de Gás de Volume Constante



O bulbo com gás é colocado onde se quer medir a temperatura e o nível do mercúrio no reservatório é ajustado para manter o volume do gás constante.



Termômetro de Gás de Volume Constante

$$pv = RT$$

Tomando-se como Temperatura de referência o ponto triplo da água $T_{pt}=273,16K$ e verificando-se a pressão do gás (p_{pt}) nesta temperatura, tem-se

$$T = 273,16 \left(\frac{p}{p_{PT}} \right)$$

Problema: Para diferentes gases e massas de gás no bulbo, a pressão e a temperatura serão diferentes.



Termômetro de gás com pressão extrapolada para zero

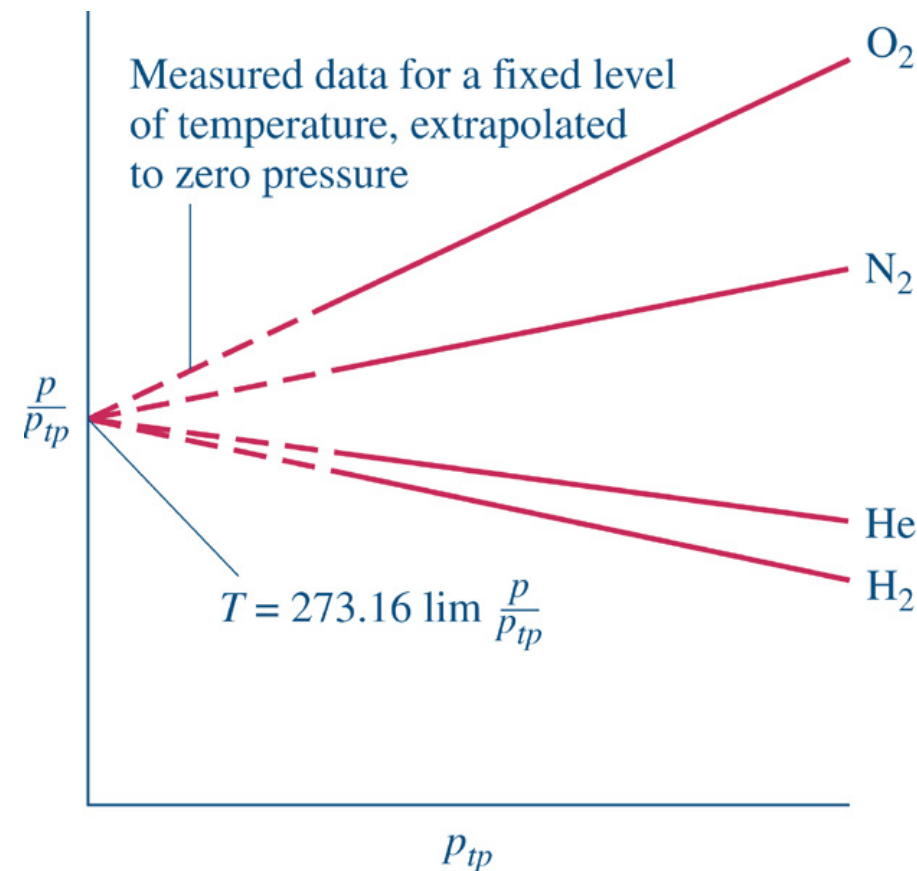
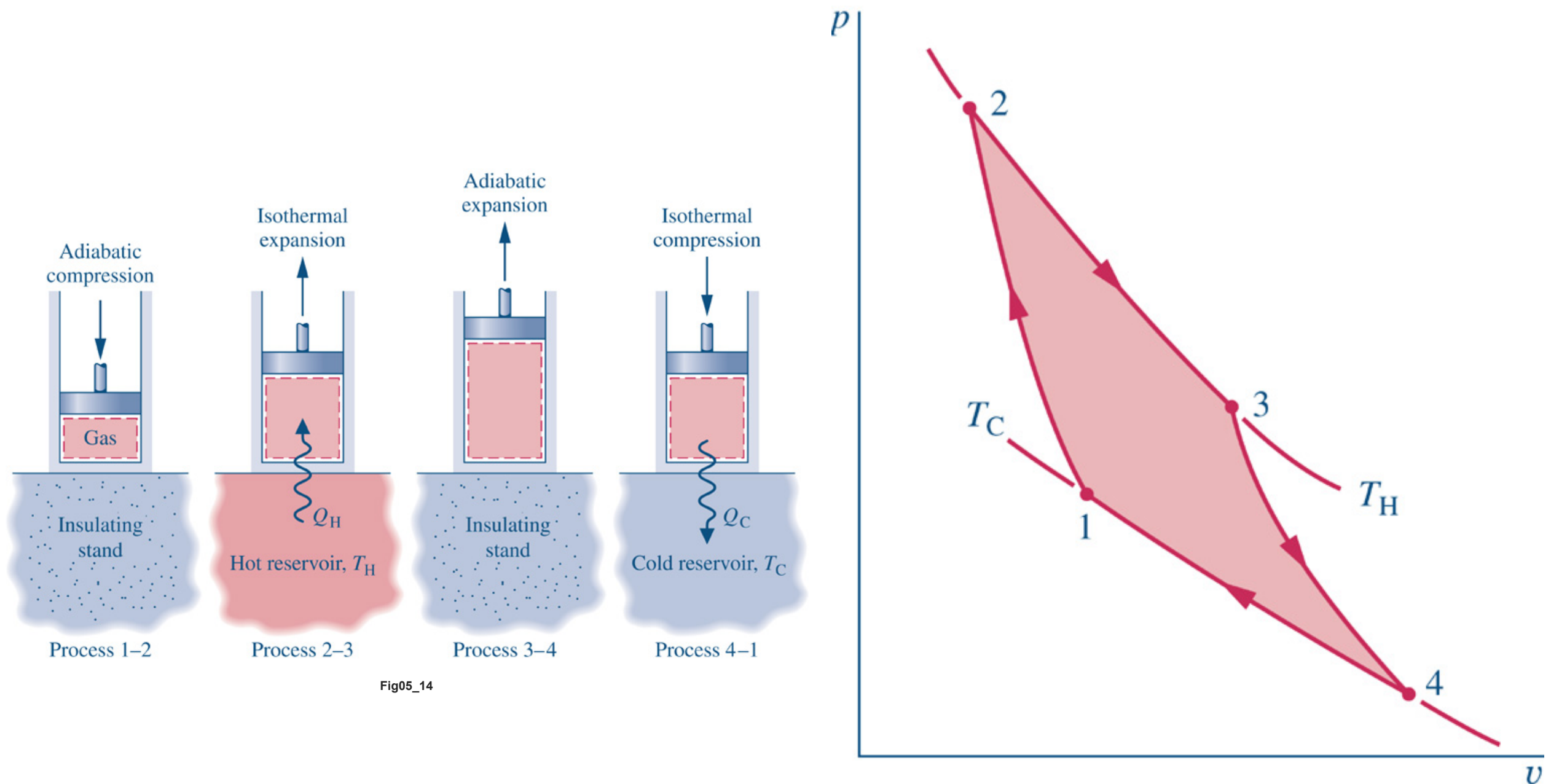


Fig05_11

No limite quando a pressão tende a zero, todas as temperaturas medidas convergem para o mesmo valor.

Ciclo de Carnot com gás perfeito como fluido de trabalho





Trabalho em cada processo: $\partial w = p dv$

Variação da energia interna: $du = c_v dT$

1a. Lei em cada processo: $\partial q = du + \partial w$

assim:

$$\partial q = c_v dT + \frac{RT}{v} dv$$



Processo 1-2: $0 = c_v \ln(T_2 / T_1) + R \ln(v_2 / v_1)$

Processo 2-3: $q_H = q_{2-3} = 0 + RT_H \ln(v_3 / v_2)$

Processo 3-4: $0 = c_v \ln(T_4 / T_3) + R \ln(v_4 / v_3)$

Processo 4-1: $q_L = -q_{4-1} = 0 + RT_L \ln(v_1 / v_4)$



Igualando-se os Processo 1-2 e 3-4 e lembrando que a razão de temperaturas é a mesma:

$$c_v \ln(T_H / T_L) = -R \ln(v_2 / v_1) = R \ln(v_4 / v_3)$$

e assim $v_4 / v_1 = v_3 / v_2$ **ou** $v_3 / v_4 = v_2 / v_1$

A relação entre calor recebido e rejeitado pode ser então escrita como:

$$\frac{q_H}{q_L} = \frac{RT_H \ln(v_3 / v_2)}{-(RT_L \ln(v_1 / v_4))} = \frac{T_H \ln(v_3 / v_2)}{T_L \ln(v_4 / v_1)} = \frac{T_H}{T_L}$$

Assim, a Escala Termodinâmica de Temperatura é idêntica à de Gás Ideal

Ex. 7.32 – Van Wylen – 7ª Ed

Considere um ciclo térmico motor que opera nas seguintes condições:

$$a) \quad \dot{Q}_H = 6kW \quad \dot{Q}_L = 4kW \quad \dot{W} = 2kW$$

$$b) \quad \dot{Q}_H = 6kW \quad \dot{Q}_L = 0kW \quad \dot{W} = 6kW$$

$$c) \quad \dot{Q}_H = 6kW \quad \dot{Q}_L = 2kW \quad \dot{W} = 5kW$$

$$d) \quad \dot{Q}_H = 6kW \quad \dot{Q}_L = 6kW \quad \dot{W} = 0kW$$

Essas condições operacionais satisfazem a primeira e a segunda leis da termodinâmica? Justifique sua resposta.