Física II

FEP 112

2º Semestre de 2012

Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Professor: Valdir Guimarães

E-mail: <u>valdir.guimaraes@usp.br</u>

Fone: 3091-7104

Aula - 3

Irreversibilidade e

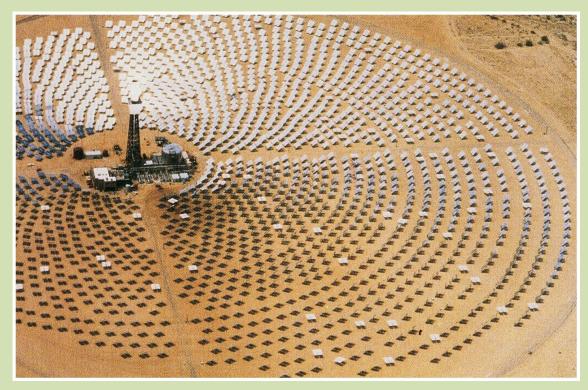
Segunda Lei da termodinâmica

Conservação da energia

Primeira Lei = conservação geral da energia e reconhecimento de que o calor é uma forma de energia.

Se um dado processo ocorre num certo sentido ou sequencia temporal, conservando a energia em cada etapa, nada impediria, de acordo com a primeira lei, que ele ocorresse em sentido inverso, ou seja, o processo seria reversível.

Segunda Lei da termodinâmica



Se a primeira lei da termodinâmica diz que a energia se conserva então porque precisamos economizar energia?

Segunda Lei = possibilidade ou não de se aproveitar energia

É fácil converter trabalho em energia térmica mas é impossível remover energia térmica de um único reservatório e converte-la completamente em trabalho.

É impossível que um sistema remova energia térmica de um único reservatório e converta essa energia completamente em trabalho sem que haja mudanças adicionais no sistema ou em sua vizinhança.

Segunda Lei da termodinâmica = Enunciado de Kelvin

Exemplo = Atrito ao arrastar um bloco num movimento circular.

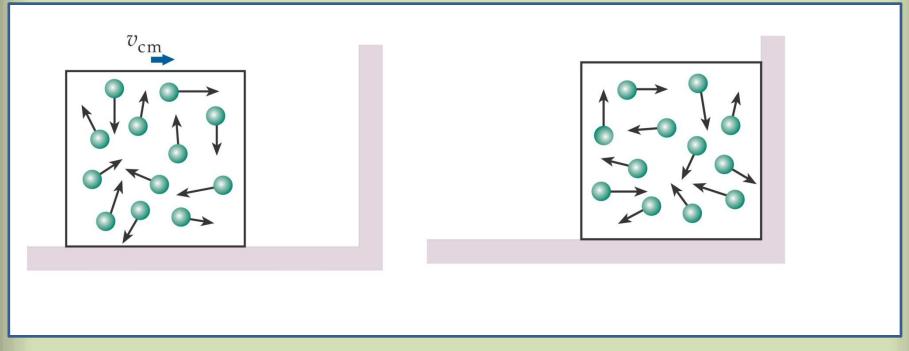
- □ O atrito com o chão esquenta o bloco que transfere energia para o meio ambiente.
- ☐ Primeira Lei diz que o trabalho realizado pelo bloco é igual a energia térmica transferida ao ambiente.
- ☐ Mas é impossível converter a energia térmica do corpo quente de volta para energia de movimento do bloco.



Processos irreversíveis

Em processos irreversíveis o sistema se dirige para um estado menos ordenado.

Exemplo colisão inelástica de um recipiente com gás.



Na colisão a energia mecânica (cinética) ordenada do gás é convertida em energia interna randômica, e a temperatura do gás se eleva.

O gás se torna menos ordenado (aumento da energia interna) e perde a capacidade de realizar trabalho.

Condução de calor é um processo irreversível.

O calor flui espontaneamente do objeto mais quente para o mais frio mas o contrário não acontece.

É impossível produzir um processo cujo único resultado seja a transferência de energia térmica de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Segunda Lei da termodinâmica = Enunciado de Clausius

Condições para que um processo seja reversível

- □ Não deve haver nenhuma energia mecânica sendo transformada em energia térmica por atrito, força viscosa ou outras forças dissipativas.
- ☐ A transferência de energia térmica só pode ocorrer entre corpos a mesma tempertura (ou infinitesimalmente próximos da mesma temperatura. (transformação isotérmica)
- □ O processo deve ser quase-estático, de forma que o sistema esteja sempre em um estado de equilibrio (ou infisitesimalmente próximo).

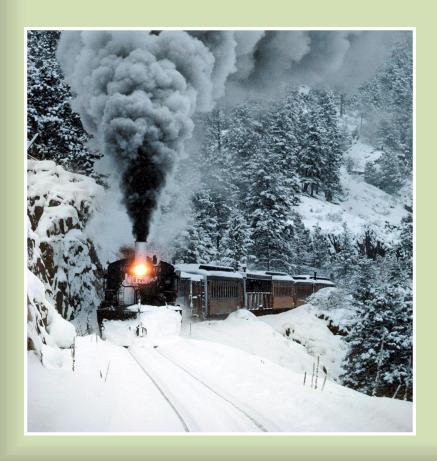
Essas condições não podem ser completamente satisfeitas.



Processo reversível é uma idealização.

O estudo relativo à eficiência de máquinas térmicas deu origem às primeiras declarações da segunda lei da termodinâmica.

Uma máquina térmica converte calor em trabalho.



Contém um fluido de trabalho (água, gasolina) que absorve uma quantidade de calor Q_q de um reservatório a alta temperatura, realiza trabalho W na vizinhança e cede um calor Q_f ao retornar estado inicial.

Quantidades importantes:
Qq W Qf

Máquinas térmicas e a segunda lei da termodinâmica

É possível converter calor em trabalho?

Considere um recipiente com paredes diatérmicas, a uma temperatura T contendo um gás comprimido a uma pressão inicial P_i>P_{atm}.

Podemos deixar o gás se expandir isotermicamente, absorvendo uma quantidade de calor ΔQ da atmosfera (reservatório a temperatura T).

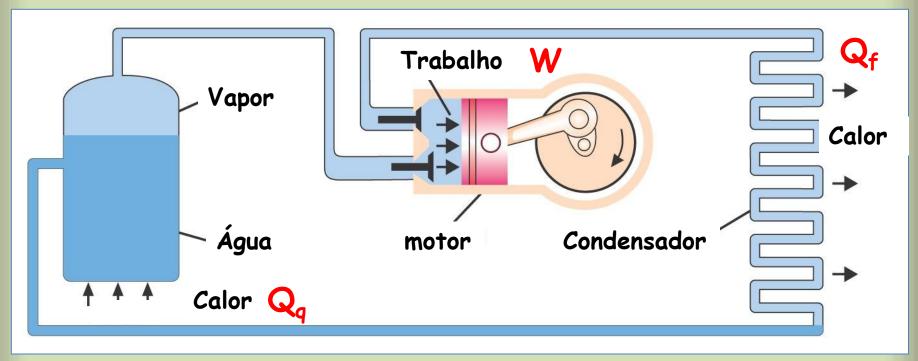
Como
$$\Delta$$
T=0 então Δ U=0 e $\Delta Q=-W_{recebido}=W_{realizado}$

A pressão final P_f será menor que P_i A expansão ocorre enquanto P_f>P_{atm}

O processo termina quando a pressão final for igual a pressão atmosférica, e só pode ser executado uma vez.

Para termos uma máquina precisamos de que o processo se repita em ciclos.

Máquina térmica a vapor.

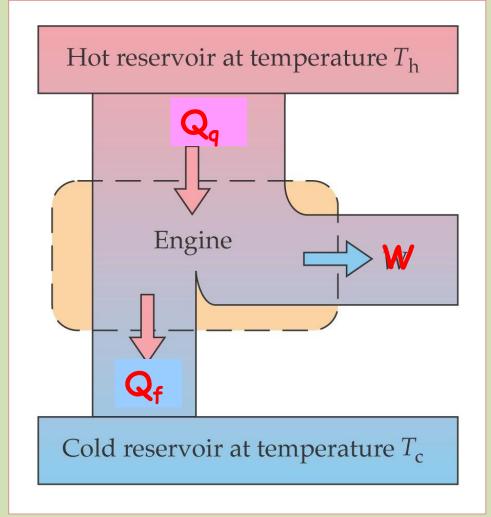


Reservatório quente

Reservatório frio

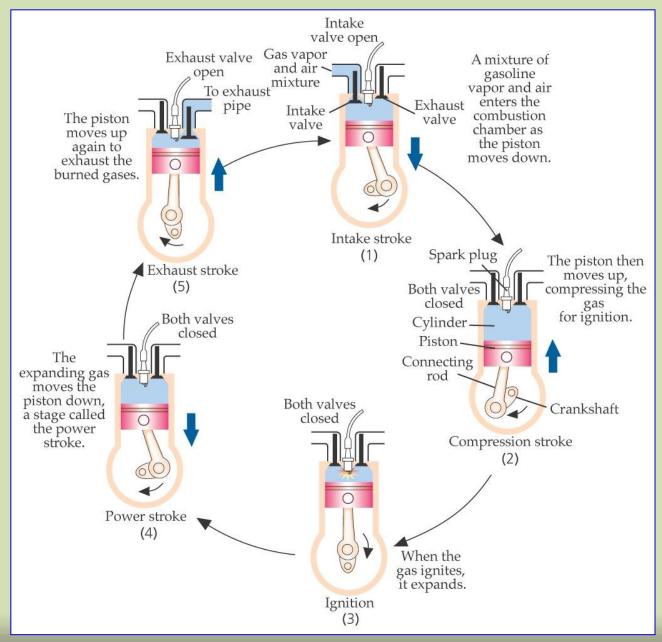
- □ A água é aquecida sobre pressão a 500 °C
- □ O vapor se expande contra o pistão realizando trabalho.
- ☐ É expelido mais frio.
- ☐ É resfriado ainda mais num condensador.
- □ A água é levada de volta ao reservatório.

Representação esquemática de máquina térmica

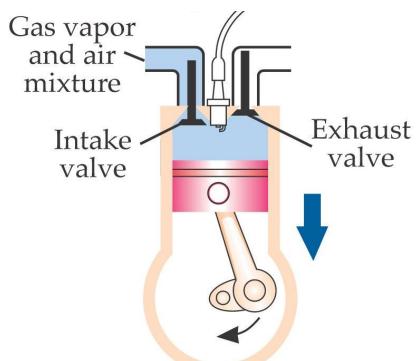


A máquina remove a energia térmica de um reservatório quente realiza trabalho e rejeita o calor para um reservatório frio.

Motor de combustão interna

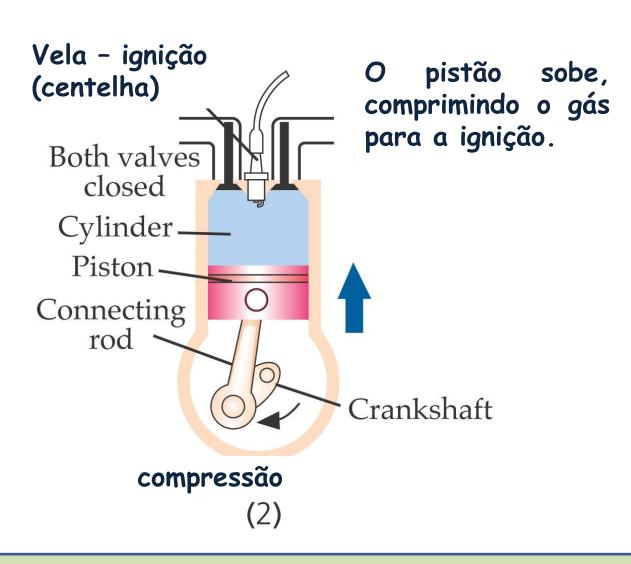


válvula de admissão aberta

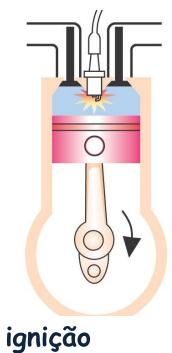


Com válvula de descarta fechada, uma mistura de gasolina e ar entra na câmara conforme o pistão se movimento para baixo.

Golpe de admissão

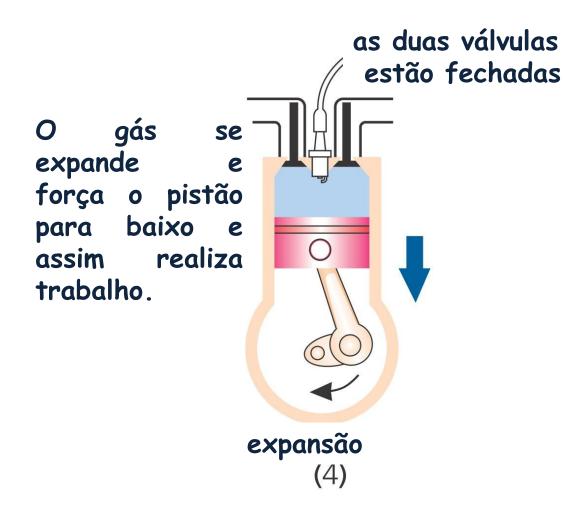


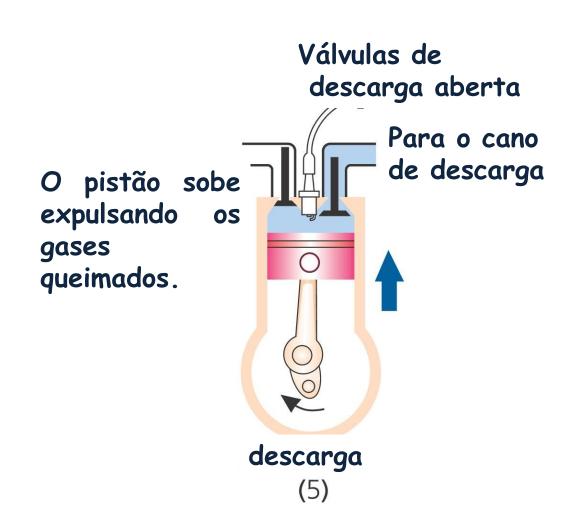
as duas válvula estão fechadas



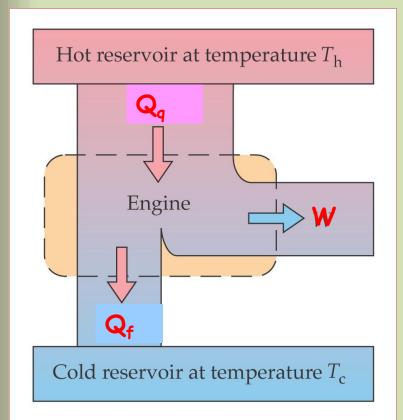
A mistura gasosa se expande ao se inflamar.

(3)





Representação esquemática para combustão interna

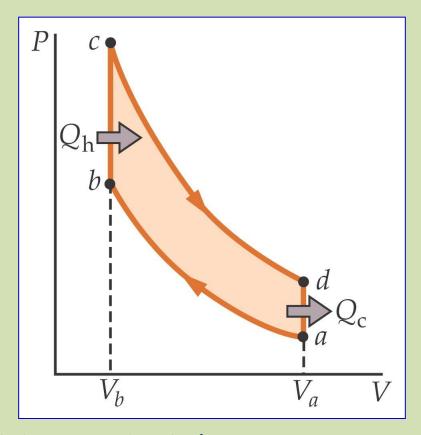


Calor da gasolina depois que explode

Trabalho para movimentar o pistão

Calor que sobrou (escapamento)

Ciclo de Otto



- □ Combustível (ar+gasolina) é admitida em a.
- ☐ Adiabaticamente comprimida até b.
- □ Aquecida a volume constante (ignição) até o ponto c.
- □ Expansão adiabática de c até d (realiza trabalho)
- □ Resfriamento a volume constante de d até a, descarga dos resíduos e entrada de nova mistura.

Eficiência de uma máquina térmica

$$\Delta U = Q_{ent} + W_{recebido}$$

No ciclo a temperatura inicial é $|\Delta U = 0|$ igual a final e portanto não há variação da energia interna.

$$W = Q_{quente} - Q_{frio}$$

Onde W é o trabalho efetuado pela máquina.

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_{quente}} = \frac{Q_{quente} - Q_{frio}}{Q_{quente}} = 1 - \frac{Q_{frio}}{Q_{quente}}$$

Definição do rendimento de uma máquina térmica.

É impossível construir uma máquina térmica, operando em ciclos, que produza o ÚNICO efeito de converter calor Qh em trabalho W.

Segunda Lei da termodinâmica = Enunciado relativo a máquina térmica.

Sempre sobra um pouco de calor Qf que deve ser eliminado.



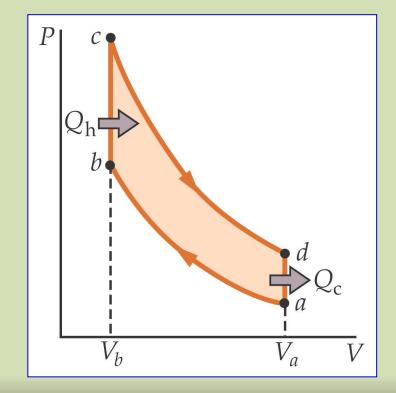
$$\varepsilon = \frac{W}{Q_{quente}} = 1 - \frac{Q_{frio}}{Q_{quente}}$$

Não é possível se construir uma máquina com 100% de eficiência.

Exemplo -1

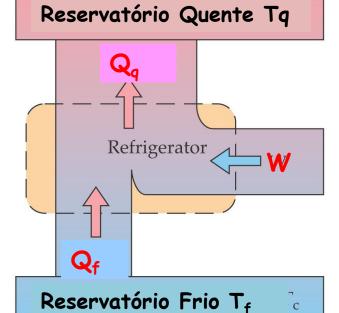
Calcule o rendimento do ciclo de Otto. Expresse sua resposta em termos da razão entre os volumes.

$$r = \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}$$



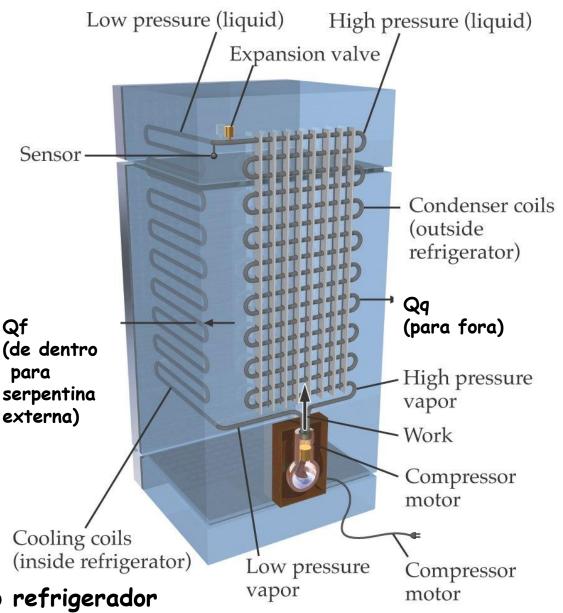
Refrigeradores

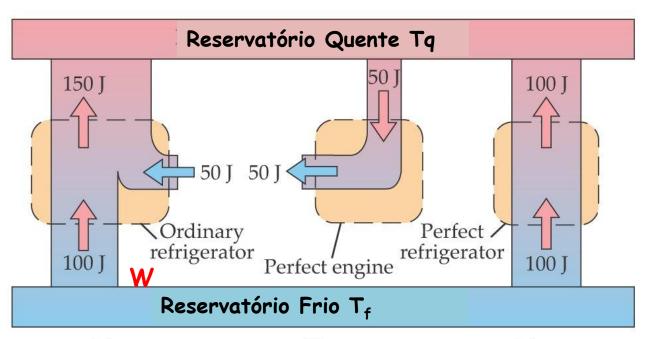




$$C = \frac{Q_{frio}}{W}$$

Coeficiente de desempenho do refrigerador Quanto calor é removido do reservatório frio pelo trabalho realizado.





(a)

An ordinary refrigerator removes 100 J from a cold reservoir, requiring the input of 50 J of work.

(b)

A perfect heat engine violates the heat engine statement of the second law by removing 50 J from the hot reservoir and converting it completely into work.

(C)

Putting the two together makes a perfect refrigerator that violates the refrigerator statement of the second law by transferring 100 J from the cold reservoir to the hot reservoir with no other effect.

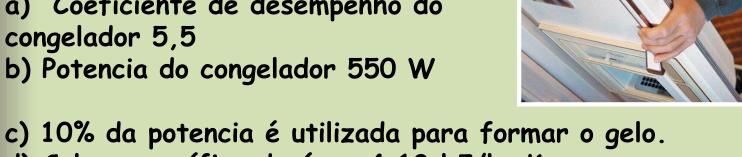
Exemplo -2

Uma hora antes dos convidados chegarem a sua festa voce lembrou que estava sem gelo.

Calcule o tempo que um livro de água inicialmente a 10 graus Celsius leva para congelar.

Considere:

a) Coeficiente de desempenho do

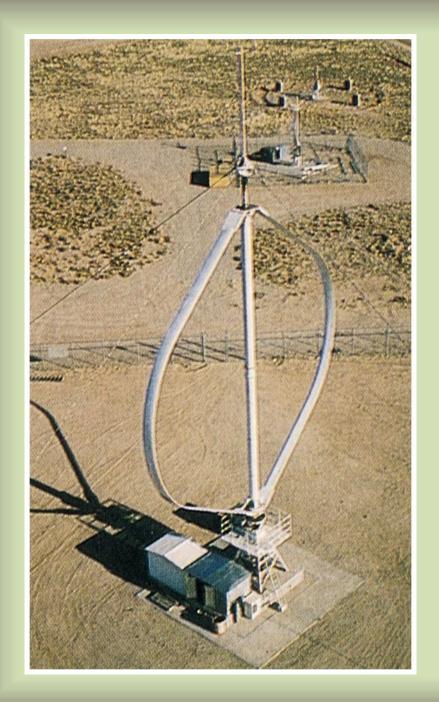


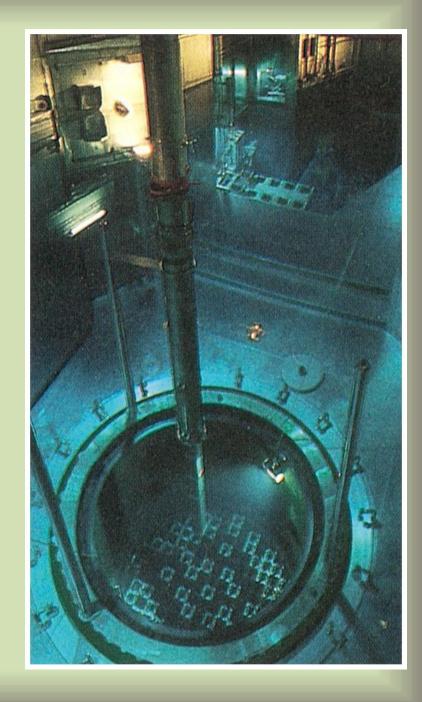
- d) Calor específico da água 4,18 kJ/kg.K
- e) Calor latente água-gelo 333,5 kJ/Kg

A máquina de Carnot









A máquina de Carnot

De acordo com a segunda lei da termodinâmica é impossível que uma máquina térmica, operando entre dois reservatórios, tenho um rendimento de 100%.

Qual seria a máquina com maior rendimento?



Máquina de Carnot

O segredo é que a máquina de Carnot é uma máquina reversível.

O segredo é que a máquina de Carnot é uma máquina reversível.

Condições para que um processo seja reversível

- □ Não deve haver nenhuma energia mecânica sendo transformada em energia térmica por atrito, força viscosa ou outras forças dissipativas.
- ☐ A transferência de energia térmica só pode ocorrer entre corpos a mesma tempertura (ou infinitesimalmente próximos da mesma temperatura. (transformação isotérmica)
- □ O processo deve ser quase-estático, de forma que o sistema esteja sempre em um estado de equilibrio (ou infisitesimalmente próximo).

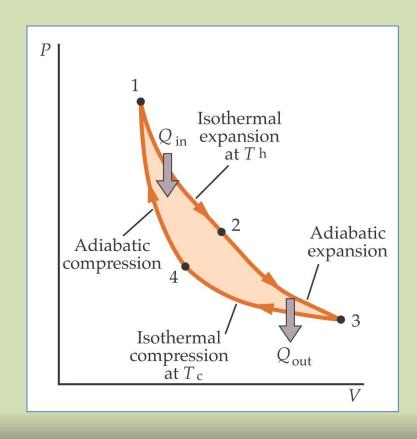
Essas condições não podem ser completamente satisfeitas.

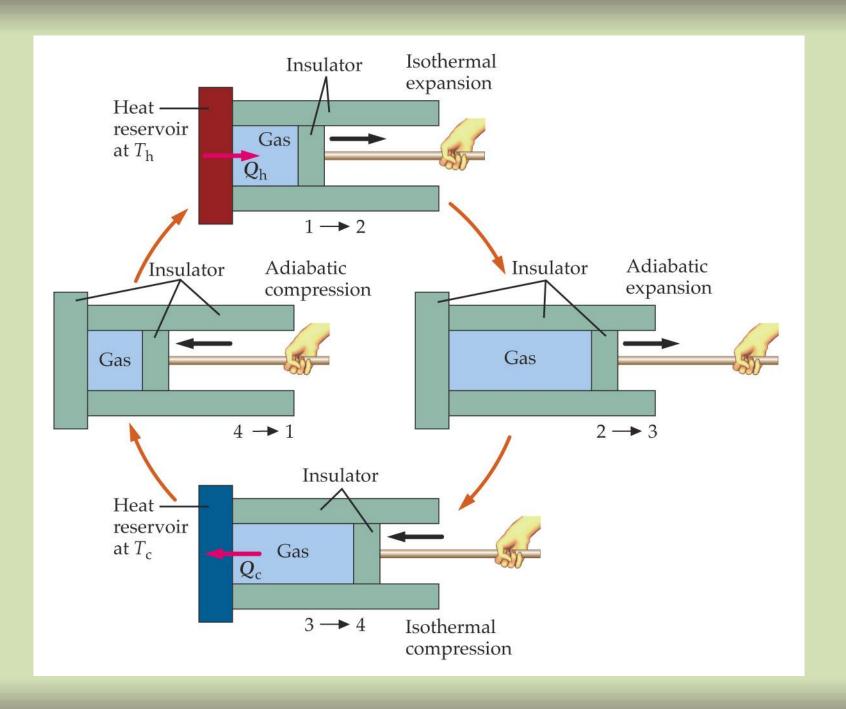


Processo reversível é uma idealização.

Ciclo de Carnot

No ciclo de Carnot a transferência de calor deve ser isotérmica para que o processo seja reversível.



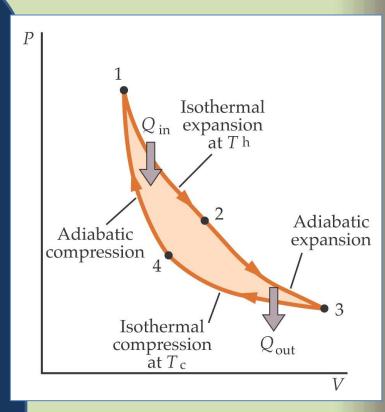


De 1 para 2: Absorção isotérmica quase-estática de calor de um reservatório quente, a temperatura Tq.

De 2 para 3: Expansão adiabática quase-estática com abaixamento da temperatura até a temperatura Tf do reservatório frio.

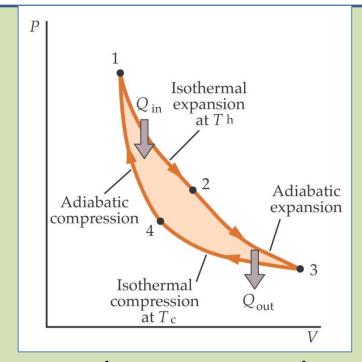
De 3 para 4: Rejeição isotérmica quaseestática de calor para um reservatório frio, compressão isotérmica.

De 4 para 1: Compressão adiabática quase-estática até que se a temperatura suba novamente para Tq e retorne ao estado original.



Rendimento de uma máquina térmica de Carnot

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_{quente}} = \frac{Q_{quente} - Q_{frio}}{Q_{quente}} = 1 - \frac{Q_{frio}}{Q_{quente}} = 1 - \frac{T_{frio}}{T_{quente}}$$



Se nenhuma máquina pode ter um rendimento maior do que a máquina de Carnot, conclui-se que todas as máquinas de Carnot tem a mesma eficiência. A eficiência depende apenas das temperaturas dos reservatórios.

Exemplo

Uma máquina a vapor opera entre um reservatório quente a 100 graus Celsius e um reservatório a zero graus Celsius.

- a) Qual o máximo rendimento possível dessa máquina?
- b) Se essa máquina operar ao revés, como um refrigerador, qual será o coeficiente de desempenho?

Eficiência

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_{quente}} \Longrightarrow \varepsilon_{c} = 1 - \frac{T_{frio}}{T_{quente}}$$

Coeficiente de desempenho

$$C = \frac{Q_{frio}}{W}$$

Exercício

Uma máquina remove 200J de um reservatório quente a 373K, realiza 48J de trabalho e descarrega 152J para um reservatório frio a 273K. Que quantidade de trabalho é perdida por ciclo devido aos processos irreversíveis presentes na operação dessa máquina.

$$W_{perdido} = W_{m\acute{a}x} - W$$
 $W_{m\acute{a}x} = W_{carnot}$

Entropia

Teorema de Clausius

Quando uma máquina térmica executa um ciclo reversível entre dois reservatórios térmicos de temperaturas T1 e T2 (ciclo de Carnot), vale a relação:

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_{quente}} = 1 - \frac{Q_{frio}}{Q_{quente}} = 1 - \frac{T_{frio}}{T_{quente}}$$

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



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



Num ciclo de Carnot (reversível)

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum \frac{Q}{T} = 0$$

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

Generalizando para um ciclo



$$\oint_C \frac{dQ}{T} = 0$$

Entropia

Há uma função termodinâmica, chamada Entropia, representada por S, que é uma medida da desordem de um sistema.

É uma função do estado assim como P, V e T

Assim como energia potencial o que importa é a variação.

Depende apenas do estado final e inicial.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$



Variações infinitesimais temperatura é aproximadamente constante (processos reversíveis)

Entropia de um gás ideal

Considere um processo quase-estático reversível, na qual o gás absorve uma quantidade de calor. Isso aumenta a temperatura e portanto a energia interna.

$$dU = dQ_{rev} + dW_{viz}$$

$$dU = dQ_{rev} - PdV$$

$$C_{V}dT = dQ_{rev} - nRT \frac{dV}{V}$$

$$C_{V}dT = \frac{dQ_{rev}}{V} - nR \frac{dV}{V}$$



$$C_{V} \frac{dT}{T} = \frac{dQ_{rev}}{T} - nR \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = C_{V} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Entropia para uma expansão isotérmica

Quando um gás ideal sofre uma expansão isotérmica, então T2=T1.

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$
 Como V2>V1 a entropia do gás aumenta.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Nesse caso uma quantidade de calor Q foi $\Delta S = \frac{Q}{T}$ transferida do reservatório para o gás.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Assim, uma quantidade -Q saiu do reservatório.

$$\Delta S = \frac{-Q}{T}$$

Em um processo reversível, a variação da entropia do universo é nula.

Entropia para uma expansão livre

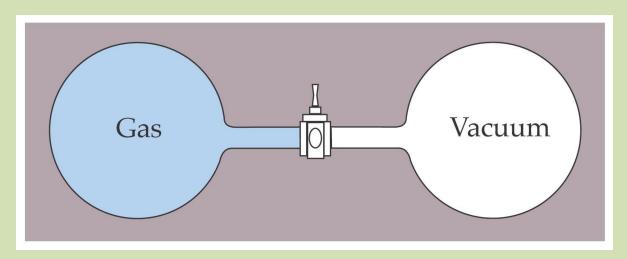
Expansão livre: ao abrir a torneira o gás passa espontaneamente para o outro compartimento sem realizar trabalho.

Não há troca de calor e nem de trabalho.

O sistema é termicamente isolado.

Energia interna final é igual a energia interna inicial.

Para gás ideal a temperatura final é igual a temperatura inicial.



Esse processo é irreversível.

$$\Delta S_{g\acute{a}s} = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{g\acute{a}s} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Como não há nenhuma variação nas vizinhanças essa é também a variação da entropia do universo.

$$\Delta S_{universo} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Em um processo irreversível, a entropia do universo aumenta.

O gás não diminui o volume espontaneamente.

Em qualquer processo, a entropia do universo nunca diminui.

Entropia para processos isobáricos

Se uma substância for aquecida da temperatura T1 até a temperatura T2, a pressão constante, o calor absorvido será dado por:

$$dQ = C_P dT$$

Para que a condução de calor seja um processo reversível:

Coloca-se a substância a ser aquecida, com temperatura inicial T1, em contato com um reservatório, cuja temperatura é ligeiramente superior a T1, e deixa-se que a substância absorva uma pequena quantidade de calor (transferência isotérmica).

Faça isso sucessivamente até que se atinja a temperatura final T2.

Nesse caso o calor dQ é adsorvido de forma reversível e a entropia é dada por:

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Exercício

Suponha que 1kg de água na temperatura T1=30°C seja adicionado a 2kg de água a T2=90°C, em um calorímetro de capacidade calorífica desprezível, a uma pressão constante de 1 atm.

- (a) Calcule a entropia do sistema
- (b) Calcule a variação da entropia do universo.