7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

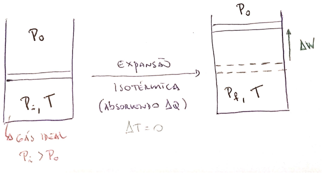
dosp@ifsc.usp.br

Segunda lei da Termodinâmica

- Existem muitos fenômenos que, mesmo conservando energia, não podem ser vistos na Natureza: Se um processo ocorre num certo sentido ou sequência temporal conservando a energia em cada instante, nada impede (de acordo com a 1a lei) que esse ocorra em sentido inverso (invertendo a sequência temporal), ou seja, o processo seria reversível.
- Se na Natureza tivéssemos uma Termodinâmica apenas com as equações de estado, a lei zero e a primeira lei, deveríamos observar esses processos. Essas leis físicas não distinguem passado e futuro: As leis físicas fundamentais, em particular as leis de movimento, são <u>reversíveis</u> $\rightarrow$ Nada nelas permite distinguir um sentido de sucessão de eventos do sentido inverso.
- Não observar tais fenômenos nos indica que deve haver outra lei Física limitando os processos possíveis, ou seja, como os fenomenos naturais acontecem $\rightarrow$ Deve haver uma lei da Termodinâmica que implica na observação de uma "direção de passagem do tempo".

- Existe uma outra função de estado (função das variáveis termodinâmicas) que juntamente com a energia caracteriza o sistema. Esta função, a entropia nos dá a direção em que os processos ocorrem se algum vínculo que mantém o sistema em equilíbrio térmico for removido.
- Após essa liberação, o sistema se modificará até alcançar o maior valor possível (maximizar) da sua entropia, dados os vínculos restantes $\rightarrow$ Na condição de equilíbrio a entropia será máxima, tendo em conta os vínculos do sistema.
- Precisamos formular precisamente o conceito da entropia para chegar a lei Física que dá conta dessa limitação dos fenômenos: a segunda lei da termodinâmica. Para tanto, existem duas formulações (dentre outras) alternativas que se mostram equivalentes entre si. Vamos ver como.

Enunciados de Clausius e Kelvin da 2a lei:



- Considere um recipiente de paredes diatérmicas, à temperatura ambiente T, contendo um gás comprimido a uma pressão inicial P_i maior que a pressão atmosférica P_0. Deixamos expandir isotérmicamente.
- As quantidades termodinâmicas nos dão que
  - $\Delta W = NRT \ln\left(V_f / V_i\right)$
  - $U = U(T)$; $T_f = T_i \Rightarrow U(T_f) = U(T_i) \Rightarrow \Delta U = 0$
  - $\Delta Q = \Delta U$ (pela 1a lei)
  - $P_f < P_i \Rightarrow \frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i}{V_f} \rightarrow$ Expansão cessa quando $P_f = P_i$ (processo só pode ser executado uma vez)

- **Máquina térmica:** Processo repetido indefinidamente enquanto se mantém o fornecimento de calor, ou seja, o sistema precisa voltar ao estado inicial descrevendo um ciclo.
- Ciclo em que o calor é transformado completamente em trabalho $\Rightarrow$ **Moto-contínuo de 2a espécie:** Energia térmica dos oceanos ou da atmosfera seria um reservatório praticamente inesgotável de energia.
- OBS: O moto-contínuo de 1a espécie cria energia violando a 1a lei.
- Nenhum processo físico conhecido permite construir um tal "motor miraculoso", o que leva ao enunciado de Kelvin **(K)** da 2a lei da Termodinâmica:
- **(K):** É impossível realizar um *processo cíclico* cujo *único efeito* seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

- Consequências:
  - Geração de calor por atrito a partir de trabalho mecânico é irreversível.
  - Expansão livre de um gás é um processo irreversível.

- Outro processo irreversível é a condução de calor: sempre no sentido do mais quente para o mais frio. $\Rightarrow$ Enunciado de Clausius **(C)** da 2a lei:

- **(C):** É impossível realizar um *processo cíclico* cujo *único efeito* seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

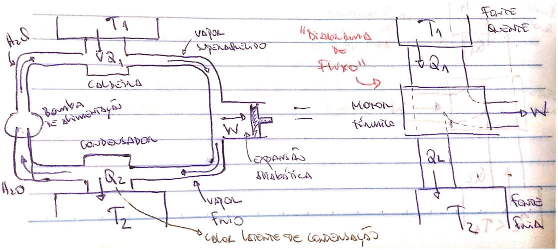
- Se existisse seria um "refrigerador miraculoso".

Motor térmico, refrigerador, equivalência dos enunciados:

- (a) motor térmico
  Máquina térmica: Produz trabalho a partir de calor, operando ciclicamente $\rightarrow$ devido ao enunciado **(K)**, precisamos de (pelo menos) dois reservatórios com temperatura T_1 (fonte quente) e T_2 (fonte fria) diferentes, $T_1 > T_2$.
- Definições:
  - Q_1: Calor fornecido ao sistema pela fonte quente (absorvido da fonte)
  - Q_2: Calor fornecido pelo sistema à fonte fria (transferido à fonte)
- Trabalho realizado pelo motor no ciclo (1a lei)

$$W = Q = Q_1 - Q_2$$

  o sinal "$-$" dá o sentido da transferência de calor.
- Hipóteses a descartar:
  - $Q_2 = 0$: Não precisamos da fonte fria $\Rightarrow$ Moto-contínuo de 2a espécie.
  - $Q_2 < 0$: Calor transferido ao sistema $\Rightarrow$ Duas fontes de calor $\Rightarrow$ Trabalho apenas retirando calor.



- Temos que

$$Q_1 = W + Q_2$$

ou seja,

$$\frac{\text{Investimento}}{\text{energético}} = \frac{\text{Trabalho}}{\text{útil}} + \frac{\text{Subproduto não}}{\text{aproveitado}}$$

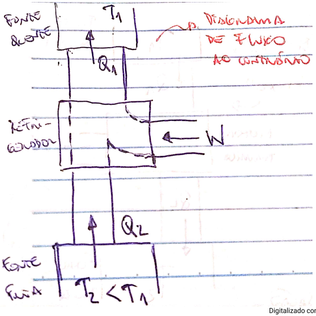
(representado na bifurcação)

- Rendimento ou eficiência:

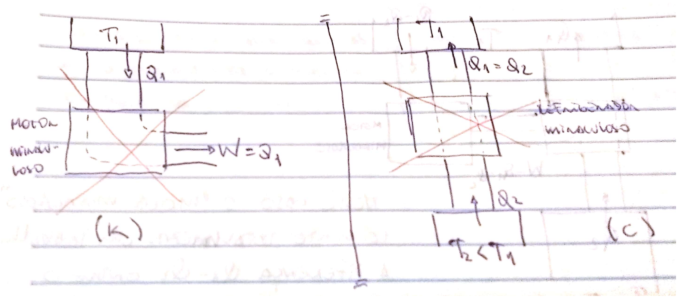
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{Trabalho fornecido}}{\text{Calor consumido}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

  Como $Q_2 > 0 \Rightarrow \eta < 1 \Rightarrow$ rendimento é inferior a 100%

- (b) Refrigerador
  - **Objetivo:** Remover calor Q_2 de um reservatório térmico (fonte fria) à temperatura T_2, transferindo calor Q_1 a outro reservatório (fonte quente) à temperatura T_1.
  - $Q_1 = Q_2$ viola **(C)** $\Rightarrow Q_1 = W + Q_2$

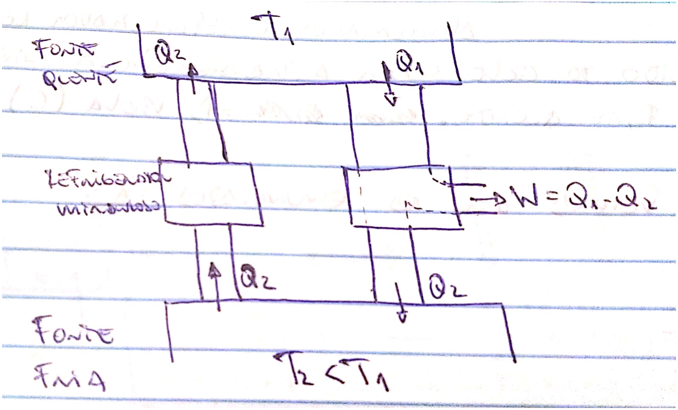


- (c) Equivalência entre os enunciados **(K)** e **(C)**:



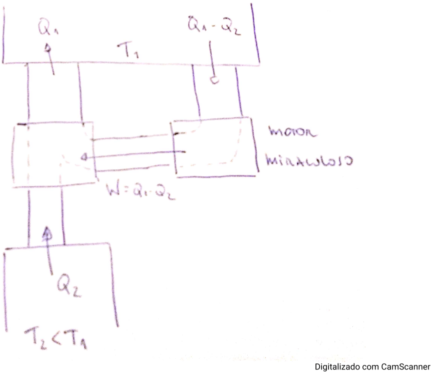
Digitalizado com CamScanner

- (i) **(K)** $\Rightarrow$ **(C)**



Neste caso o "refrigerador miraculoso" devolve a fonte quente o calor Q_2 transferido a fonte fria pelo motor térmico. O resultado seria remover calor $Q_1 - Q_2$ da fonte quente e converter em trabalho $\Rightarrow$ viola **(K)**.

- (ii) **(C)** $\Rightarrow$ **(K)**



Neste caso o "motor miraculoso" converte totalmente em trabalho a diferença $Q_1 - Q_2$ entre o calor cedido a finte quente e o absorvido da fria. Esse trabalho alimenta o refrigerador real. O resultado do ciclo seria a transferência integral de Q_2 da fonte fria a fonte quente $\Rightarrow$ viola **(C)**.

Ciclo de Carnot

- Dadas uma fonte quente e uma fonte fria, qual é o máximo rendimento que se pode obter de um motor térmico operando entre essas duas fontes?

$$\frac{\text{Rendimento}}{\text{máximo}} \Rightarrow \frac{\text{Processo}}{\text{reversível}} \Rightarrow \frac{\text{Máquinas térmicas}}{\text{reversíveis}}$$

- $$\underbrace{\text{condução de calor} \Rightarrow \text{irreversível}}_{\text{sistema só troca calor com as fontes quando está à mesma temperatura que elas}}$$
  - Absorção de calor Q_1 da fonte quente feita isotérmicamente à temperatura T_1.
  - Calor Q_2 fornecidoà fonte fria feito isotermicamente à temperatura T_2.
  - Variação de temperatura, $T_1 \rightarrow T_2$ e $T_2 \rightarrow T_1$, sem troca de calor $\Rightarrow$ Processo adiabático reversível.
- **Ciclo reversível com duas fontes $\Rightarrow$ Duas isotermas + duas adiabáticas**

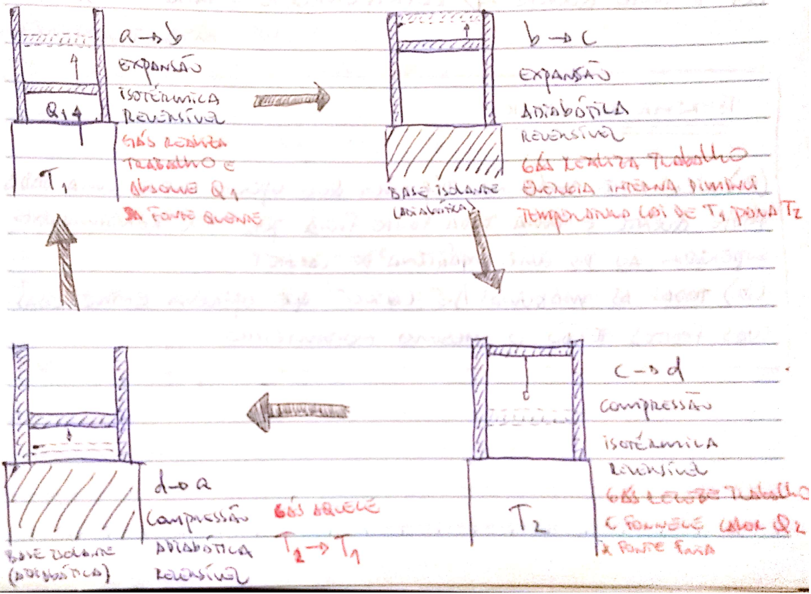
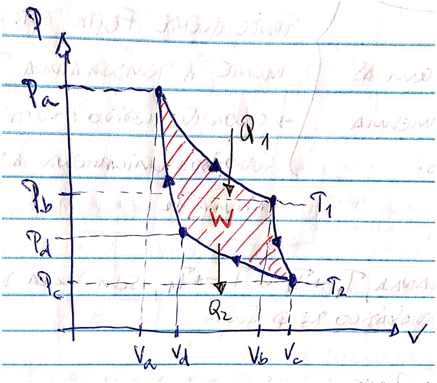

a → b
Expansão
isotérmica
reversível
Gás realiza
trabalho e
absorve Q_1
da fonte quente
Q_1
T_1
b → c
Expansão
adiabática
reversível
Gás realiza trabalho
(energia interna diminui)
temperatura vai de T_1 para T_2
Base isolante
(adiabática)
c → d
compressão
isotérmica
reversível
Gás recebe trabalho
e fornece calor Q_2
à fonte fria
T_2
d → a
compressão
adiabática
reversível
Gás aquece
$T_2 \to T_1$
Base isolante
(adiabática)

Diagrama $P - V$:



Ciclo de Carnot é reversível $\Rightarrow$ No sentido oposto $W < 0$, ou seja, realizamos trabalho sobre o sistema para que ele remova calor Q_2 da fonte fria e forneça calor Q_1 a fonte quente $\Rightarrow$ Refrigerador $=$ máquina de Carnot no sentido inverso.

Teorema de Carnot

- Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot.

- Todas as máquinas de Carnot que operem entre essas duas fontes terão o mesmo rendimento.

- (a) R: motor térmico de Carnot; I: outro motor térmico qualquer $\rightarrow$ Operam entre as mesmas duas fontes.

- Podemos ajustar as máquinas de tal forma que ambas forneçam a mesma quantidade de trabalho W (o número de ciclos para que isso ocorra será diferente, ou seja, $nW_R = mW_I$).

- Sejam Q_1' e Q_2' as quantidades de calor trocadas na máquina I e Q_1 e Q_2 as quantidades na máquina R. Os rendimentos serão:

    - $\eta_R = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$
    - $\eta_I = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'} = \frac{W}{Q_1'}$

- Supondo $\eta_R > \eta_I \Rightarrow Q_1' < Q_1 \Rightarrow Q_2' = Q_1' + W < Q_2 = Q_1 + W$.

- Acoplando I trabalhando como um motor térmico a R trabalhando como um refrigerador (sendo uma máquina de Carnot reversível podemos fazer essa mudança), em que

$$W = Q_1' - Q_2' = Q_1 - Q_2.$$

  Isso é equivalente a transferir, em cada ciclo, calor $Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' > 0$ da fonte fria para a fonte quente sem nenhum outro efeito.

- Viola o enunciado da 2a lei por Clausius. Logo

$$\eta_I \leq \eta_R$$

- (b) Supondo I uma máquina de Carnot R', do resultado anterior temos que

$$\eta_{R'} \leq \eta_R$$

- mas sendo R' reversível, podemos considerar o mesmo problema só que com R operando como motor térmico e R' como refrigerador. Isso nos dará que

$$\eta_R \leq \eta_{R'}$$

- Combinando as duas temos que

$$\eta_R = \eta_{R'}$$

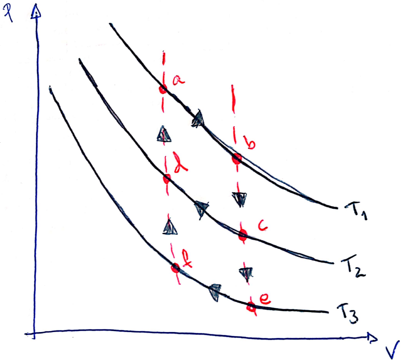
Escala termodinâmica de temperatura

- No ciclo de Carnot: Características das fontes quente e fria $\Rightarrow$ T_1 e T_2.

  $\Rightarrow$ O rendimento η_R de uma máquina de Carnot operando entre essas duas fontes deve representar uma função universal de T_1 e T_2 independente das propriedades específicas do sistema ou do agente empregado na máquina.

- Para qualquer máquina de Carnot

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2)$$



- As linhas contínuas em preto são isotermas e as linhas pontilhadas em vermelho são adiabáticas. Incluímos uma terceira isoterma arbitrária. Temos com isso três ciclos de Carnot:
  - $abcd \Rightarrow Q_1 \Leftrightarrow ab$
  - $dcef \Rightarrow Q_2 \Leftrightarrow cd$
  - $abef \Rightarrow Q_3 \Leftrightarrow ef$

OBS: Ciclo $abef = \underbrace{abcd}_{\text{Transfere } Q_2 \text{ em } cd} + \underbrace{dcef}_{\text{Remove } Q_2 \text{ em } dc}$

- Assim temos:
  - $\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2)$
  - $\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3)$
  - $\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3)$
- Consequentemente

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

- Como T_3 pode ser escolhido de forma arbitrária, a expressão anterior só é possível se o segundo membro for efetivamente independente de T_3:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) = \frac{F(T_1)}{F(T_2)}$$

$F(T)$: Função universal da temperatura, independente das propriedades específicas de qualquer substância.

- É possível definir uma escala absoluta de temperatura? Uma que não dependa das propriedades Físicas (como a dilatação do mercúrio) de uma dada substância e também da existência e propriedades de uma classe de substâncias (como os gases ideais).
- Escala absoluta de temperatura τ: $F(\tau) = \tau$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

- Para definir completamente a escala precisamos de uma temperatura de referência:

$$\tau_{\text{tr}} = 273,16K$$

temperatura do ponto triplo da água.

- Temperatura absoluta (definida via máquina de Carnot operando entre τ e τ_{tr})

$$\frac{\tau}{\tau_{\text{tr}}} = \frac{Q}{Q_{\text{tr}}}$$

Escala termodinâmica $\Leftrightarrow$ escala de gás ideal?

- Máquina de Carnot tomando como agente um gás ideal.
  - Expansão isotérmica $a \to b$: $Q_1 = NRT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$
  - Compressão isotérmica $c \to d$: $Q_2 = NRT_2 \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$
- Logo

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

- Por outro lado, ao longo das adiabáticas $b \to c$ e $d \to a$
  - $V_b^{\gamma-1} T_1 = V_c^{\gamma-1} T_2$
  - $V_a^{\gamma-1} T_1 = V_d^{\gamma-1} T_2$
  - $\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1}$
  - $\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$
  - $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$

- Comparando com o que tínhamos antes, vemos que

$$\tau = T$$

Escala termodinâmica = Escala do gás ideal

- Portanto, se T_1 e T_2 são temperaturas absolutas das fontes quente e fria, respectivamente, o máximo rendimento de um motor térmico operando entre essas temperaturas é o rendimento de uma máquina de Carnot, dado por:

$$\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- Zero absoluto: Para temperaturas T abaixo de $T_{\text{tr}} = 273,16K$ temos

$$T = \frac{T_{\text{tr}}}{Q_{\text{tr}}} Q$$

em que Q é o calor transferido isotermicamente à temperatura T da fonte fria ($T < T_{\text{tr}}$) entre duas adiabáticas num ciclo de Carnot entre T e T_{tr}.

- Tomando o limite $Q \to 0$ definimos o menor valor possível de T (zero absoluto) $\Rightarrow$ Sistema está à temperatura zero absoluto se um processo isotérmico reversível nessa temperatura ocorresse sem transferência de calor

- **No zero absoluto: Isotérmica se confunde com adiabática**