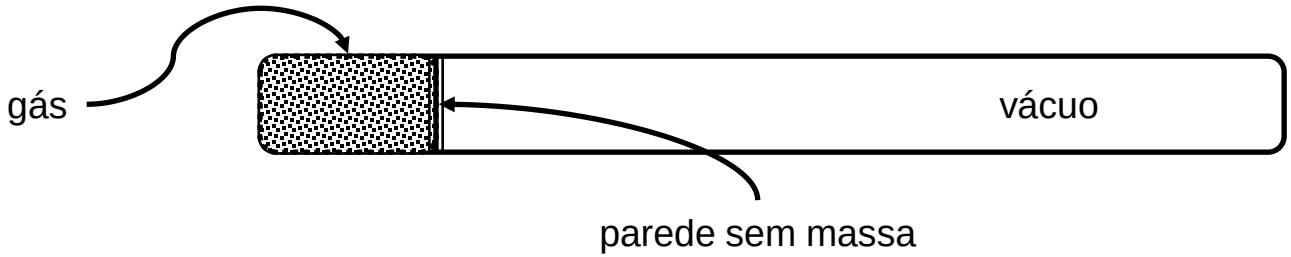
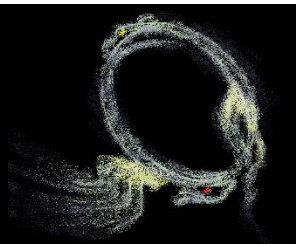
BIF 0442 / S721 – Fundamentos de TD

O PISTÃO MÁGICO, NOVAMENTE ...

- O pistão se encontra solto no espaço, numa órbita estacionária qualquer, em equilíbrio térmico com o entrono, sem receber radiação solar, etc. etc., e, de repente, o êmbolo fica livre ...
- O que irá ocorrer ?
- O cilindro se deslocará ? Se sim, para onde e até quando ? Se não, por que ?
- Há variação de temperatura ?
- Há variação de entropia ?
- O processo foi espontâneo ? Explique ...

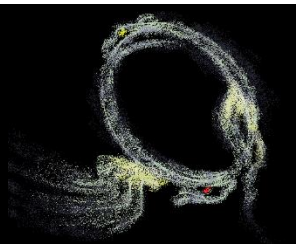


Ciclos

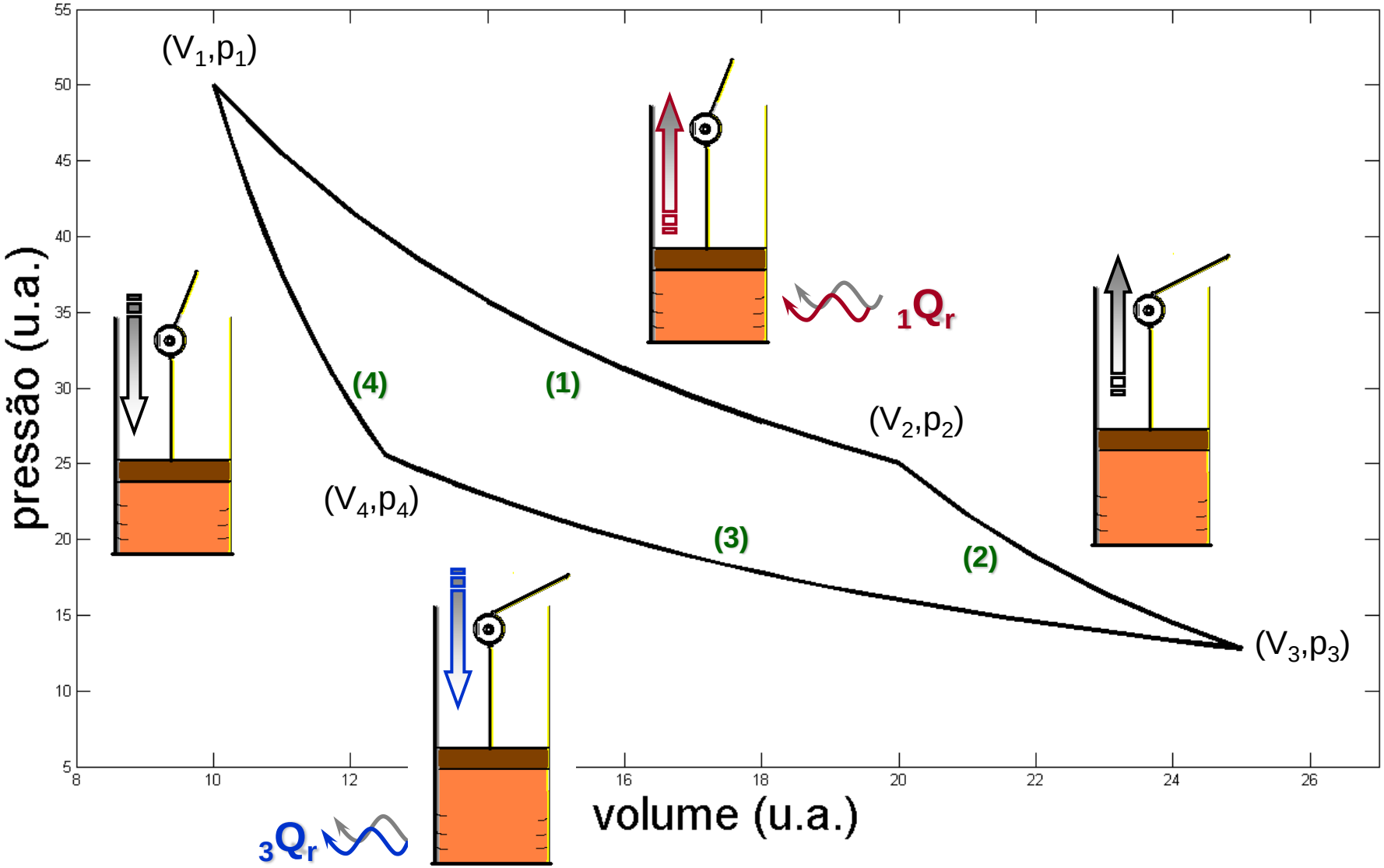


- Um ciclo é uma seqüência de processos pela qual um sistema passa de maneira que, em algum ponto, uma propriedade de estado retorna a um valor já obtido.
- Restrição e precisão maiores: o *conjunto* de propriedades de estado deve voltar a assumir, simultaneamente, os valores já obtidos anteriormente por estas.
- Num ciclo, a variação desse conjunto de propriedades é nula.

CICLO DE CARNOT

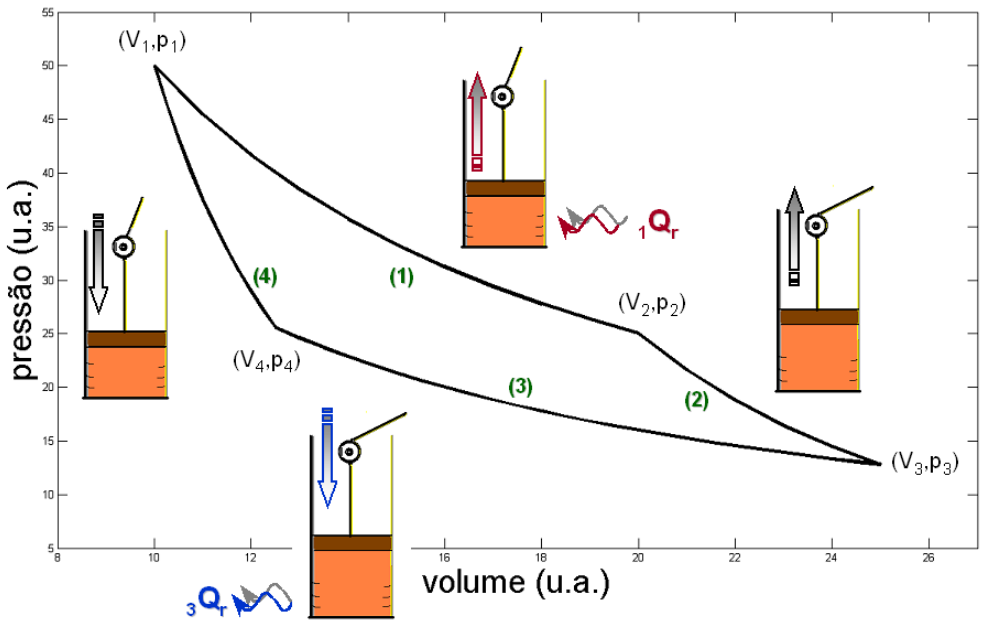


- Sadi Carnot concebeu um ciclo composto por quatro etapas, todas conduzidas de modo reversível
- São parâmetros do ciclo (ou seja, são valores fixados pelo experimentador):
- $$\{p_1^*, V_1^*, V_2^*, T_A^*, T_B^*\}$$
- *Todo o restante dos valores de pressão e volume pelos quais o sistema passa serão funções desse conjunto de parâmetros*
- Identifique as 4 etapas no gráfico p x V ➔


pressão (u.a.)
volume (u.a.)
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
8
10
12
16
18
20
22
24
26
(V1,p1)
(V2,p2)
(V3,p3)
(V4,p4)
(1)
(2)
(3)
(4)
1Qr
3Qr

Etapas do Ciclo de Carnot

- **Primeira etapa** – *uma expansão isotérmica reversível*
- **Segunda etapa** – *uma expansão adiabática reversível*
- **Terceira etapa** – *uma compressão isotérmica reversível*
- **Quarta etapa** – *uma compressão adiabática reversível*



I^A ETAPA

- Na temperatura alta inicial, T_A^*, o sistema expande até atingir (p_2, V_2^*), tais que $p_2 < p_1^*$ e $V_1^* < V_2^*$.
- Trabalho (isotérmico reversível) é realizado no entorno, pela expansão:

$$\boxed{{}_1W_{\theta,r} = n \cdot R \cdot T_A^* \cdot \ln\left(\frac{V_1^*}{V_2^*}\right)}$$

Calor na 1ª etapa

como $$U(T_A^*) \equiv U(T_A^*) \rightarrow \Delta U = 0$$

então ...

$$\boxed{{}_1Q_r = -n \cdot R \cdot T_A^* \cdot \ln\left(\frac{V_1^*}{V_2^*}\right)}$$

2^A ETAPA

- A partir de (p_2, V_2^*), o sistema sofre uma nova expansão, agora adiabática. A temperatura cai até a temperatura baixa T_B^*, sendo levado para (p_3, V_3), com $p_3 < p_2$ e $V_2^* < V_3$.
- O trabalho adiabático reversível é

$$\boxed{{}_2W_{\alpha,r} = n \cdot c_V \cdot T_A^* \cdot \left[\left(\frac{V_2^*}{V_3} \right)^{\frac{R}{c_V}} - 1 \right]}$$

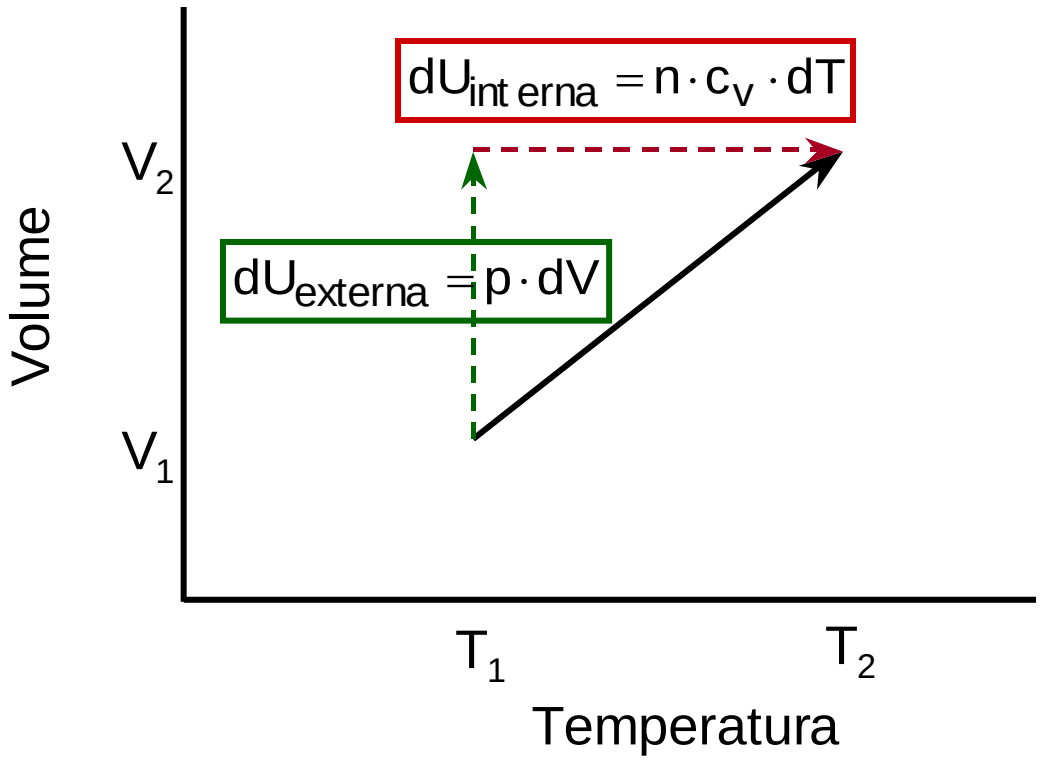
RECORDANDO ...

1ª LEI:

$$dU_{interna} = -dU_{externa}$$

$$n \cdot c_V \cdot dT = -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \cdot \frac{dV}{V}$$



$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{c_V}}$$

QUANTO VALE V_3 ??

- O volume 3 que o sistema atinge é imposto e determinável pelos parâmetros do problema ...

$$\boxed{V_3 = V_2^* \left(\frac{T_A^*}{T_B^*} \right)^{\frac{c_v}{R}}}$$

O TRABALHO DA ETAPA 2

$$V_3 = V_2^* \left(\frac{T_A^*}{T_B^*} \right)^{\frac{c_v}{R}}$$

$$_2W_{\alpha,r} = n \cdot c_v \cdot T_A^* \cdot \left[\left(\frac{V_2^*}{V_3} \right)^{\frac{R}{c_v}} - 1 \right]$$

$$\boxed{_2W_{\alpha,r} = n \cdot c_v \cdot \left(T_B^* - T_A^* \right)}$$

Como o processo é adiabático,

$_2Q = 0$

3^A ETAPA

- Na temperatura baixa T_B^*, o sistema é comprimido isotermicamente até (p_4, V_4), sendo $p_3 < p_4$ e $V_4 < V_3$. Trabalho é realizado no sistema pelo entorno, através da compressão.
- O trabalho isotérmico reversível é:

$$\boxed{{}_3W_{\theta,r} = n \cdot R \cdot T_B^* \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}$$

QUANTO VALE V_4 ??

- Assim como V_3, o volume V_4 não é um parâmetro do problema e se torna imposto pelas restrições.
- Por facilidade, sabendo que a última etapa é uma compressão adiabática, determina-se V_4 a partir de V_1 ...

$$\boxed{V_4 = V_1^* \left(\frac{T_A^*}{T_B^*} \right)^{\frac{c_v}{R}}}$$

O TRABALHO NA ETAPA 3

- A partir dos parâmetros do problema, calcula-se o trabalho desta etapa ...

$$\boxed{{}_3W_{\theta,r} = n \cdot R \cdot T_B^* \cdot \ln\left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right)}$$

Calor na etapa 3

como $$U(T_B^*) \equiv U(T_B^*) \rightarrow \Delta U = 0$$

então ...

$$\boxed{{}_3Q_r = -n \cdot R \cdot T_B^* \cdot \ln\left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right)}$$

4^A ETAPA

- A etapa final consiste em fazer o sistema retornar a (p_1^*, V_1^*, T_A^*) a partir de (p_4, V_4, T_B^*) através de uma compressão adiabática.

- O que já se sabe ?

a) o calor trocado é zero; e

b) o trabalho realizado pelo entorno no sistema é igual ao realizado pelo sistema no entorno na etapa 2

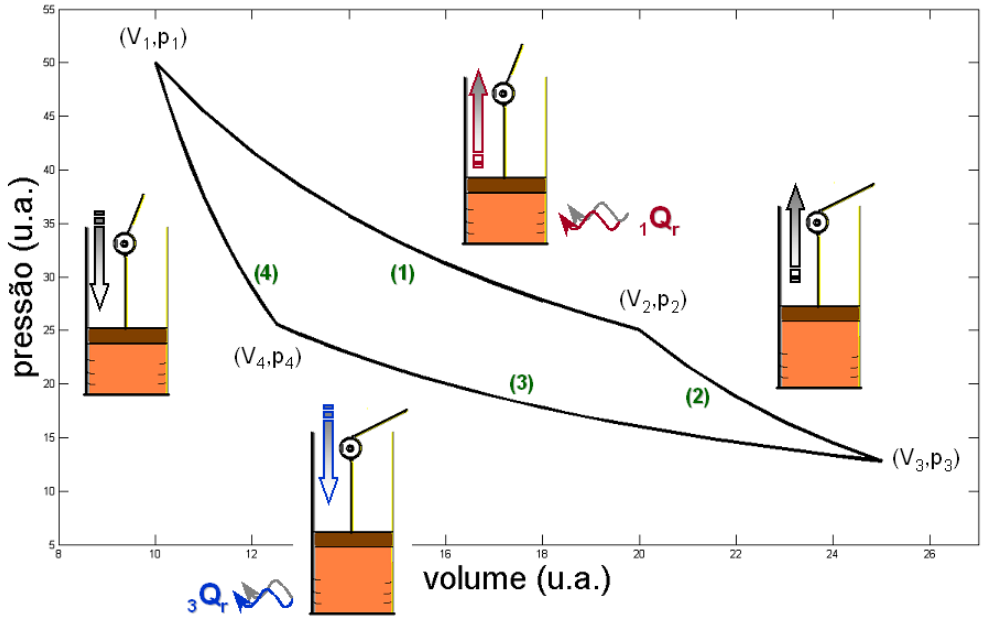
COMO SE SABE O ITEM (B) ??

- Como a energia interna é uma função somente da temperatura (dado que não há variação da quantidade de matéria), então a variação de energia interna para irmos de T_A^* para T_B^* na etapa 2 é a mesma (com sinal oposto) para irmos de T_B^* para T_A^* na etapa 4

$$\Delta U(T_A^* \rightarrow T_B^*) \equiv -\Delta U(T_B^* \rightarrow T_A^*)$$

Mudanças adiabáticas

- Ou seja, aos olhos do sistema, as etapas adiabáticas reversíveis funcionam como se o sistema percorresse o trajeto 2 e retornasse sobre o próprio 2 (ou ida e volta pelo 4)



$$\boxed{{}_4W_{\alpha,r} = n \cdot c_V \cdot \left(T_A^* - T_B^*\right)}$$

(e ${}_4Q = 0$)

Balanço de Energia e de Entropia

$$\Delta U = 0 = \sum_i Q - \sum_j W$$

$$\sum_j W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

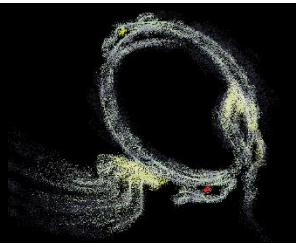
$$\sum_i Q = Q_A + 0 + Q_B + 0$$

$W_2 = - W_4$

$W_1 + W_3 = W_{carnot}$

Quanto vale o trabalho de Carnot ?

Trabalho de Carnot



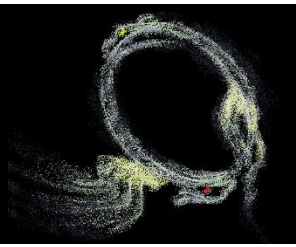
$$W_{carnot} = n \cdot R \cdot \left(T_B^* - T_A^*\right) \cdot \ln\left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right)$$

Como ...

$$\Delta U = 0 = \sum_i Q - \sum_j W$$

$$\boxed{Q_A = Q_B + W_{carnot}}$$

ENTÃO ...



... energia foi transferida **da fonte quente** para o sorvedouro frio e para “trabalho” (por exemplo, a elevação de uma massa num campo gravitacional).

Note que o sistema foi um mero intermediário que nada cobrou nessa transferência. Toda a variação de energia é localizável no entorno.

É como se o sistema tivesse sido uma corda numa roldana, permitindo que a “queda de Q_A” elevasse a “massa W_{carnot}”.

Entretanto ...

...

a "*queda de* Q_A" não obteve a mesma "*elevação de* W_{carnot}": **houve uma "perda" Q_B**

$$\boxed{Q_A = Q_B + W_{carnot}}$$

EFICIÊNCIA η

- Define-se eficiência (η) como a razão entre o trabalho obtido e a energia fornecida.

- Qual a η de um ciclo de Carnot (i.e., W_{carnot} / Q_A) ??

η

$$Q_A - Q_B = W_{carnot}$$

$${}_1Q_r = -n \cdot R \cdot T_A^* \cdot \ln\left(\frac{V_1^*}{V_2^*}\right)$$

$${}_3Q_r = -n \cdot R \cdot T_B^* \cdot \ln\left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right)$$

$$\eta_{carnot} = \frac{W_{carnot}}{Q_A} = \frac{T_A - T_B}{T_A} < 1$$

PROBLEMA 6

- É possível se provar que a eficiência num ciclo de Carnot é a eficiência máxima que se obtém numa transferência de calor entre uma fonte quente para um sorvedouro frio ?

RELEMBRANDO ...

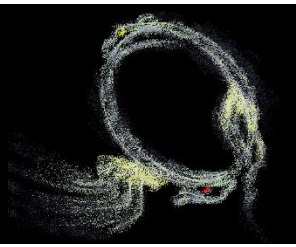
... energia foi transferida **da fonte quente** para o sorvedouro frio e para “trabalho” (por exemplo, a elevação de uma massa num campo gravitacional) ...

É como se o sistema tivesse sido uma corda numa roldana, permitindo que a “queda de Q_A” elevasse a “massa W_{carnot}”.

$$\frac{0}{0} \qquad \frac{ws - wd}{qs - qd}$$

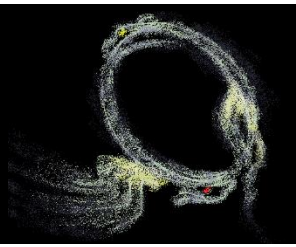
Contudo, a eficiência da roldana com as massas é 1 (100% - na verdade, 0%, como explicado a seguir), enquanto que η_{carnot} é menor que 1.

CONTUDO (DE NOVO)



- ...o nosso sistema já completou um ciclo, enquanto que a roldana com as massas não. Isto porque a massa que realizou trabalho (desceu no campo gravitacional) está, agora, em baixo, e, para completar um ciclo, tem que voltar para cima.
- Tal coisa implica em, de uma forma ou de outra, trazer a massa que foi elevada de volta para baixo ...
- **Portanto, não há realização de trabalho algum num final de um ciclo como este da roldana** (!)

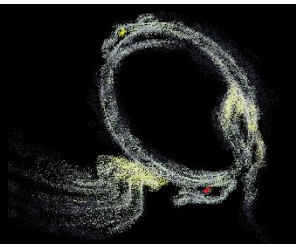
MORAL DA HISTÓRIA



- *A eficiência foi nula, apesar de não haver perda alguma no processo* !!!!

- Ou seja, **para se obter trabalho líquido realizado**, *tem que haver uma correspondente* transferência de energia de uma fonte quente para um sorvedouro frio, e, portanto, nem toda a energia oferecida na entrada irá ser obtida na saída como trabalho. Parte vai para o sorvedouro.

E A ENTROPIA ?



- A entropia do sistema não variou, obviamente, uma vez que este retornou ao seu estado inicial em termos de pressão, volume e temperatura. Logo, não há nada que se possa reconhecer como tendo variado.
- E no entorno ? Afinal, houve transferência de energia na forma de calor, Q_A e Q_B.

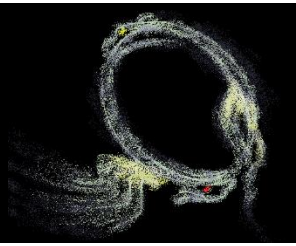
Balanço de entropia no entorno

$$\Delta S_A = -\frac{Q_A}{T_A^*} = -\frac{n \cdot R \cdot T_A^*}{T_A^*} \cdot \ln\left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_1^*}{V_2^*}\right)$$

$$\Delta S_B = -\frac{Q_B}{T_B^*} = -\frac{-n \cdot R \cdot T_B^*}{T_B^*} \cdot \ln\left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right)$$

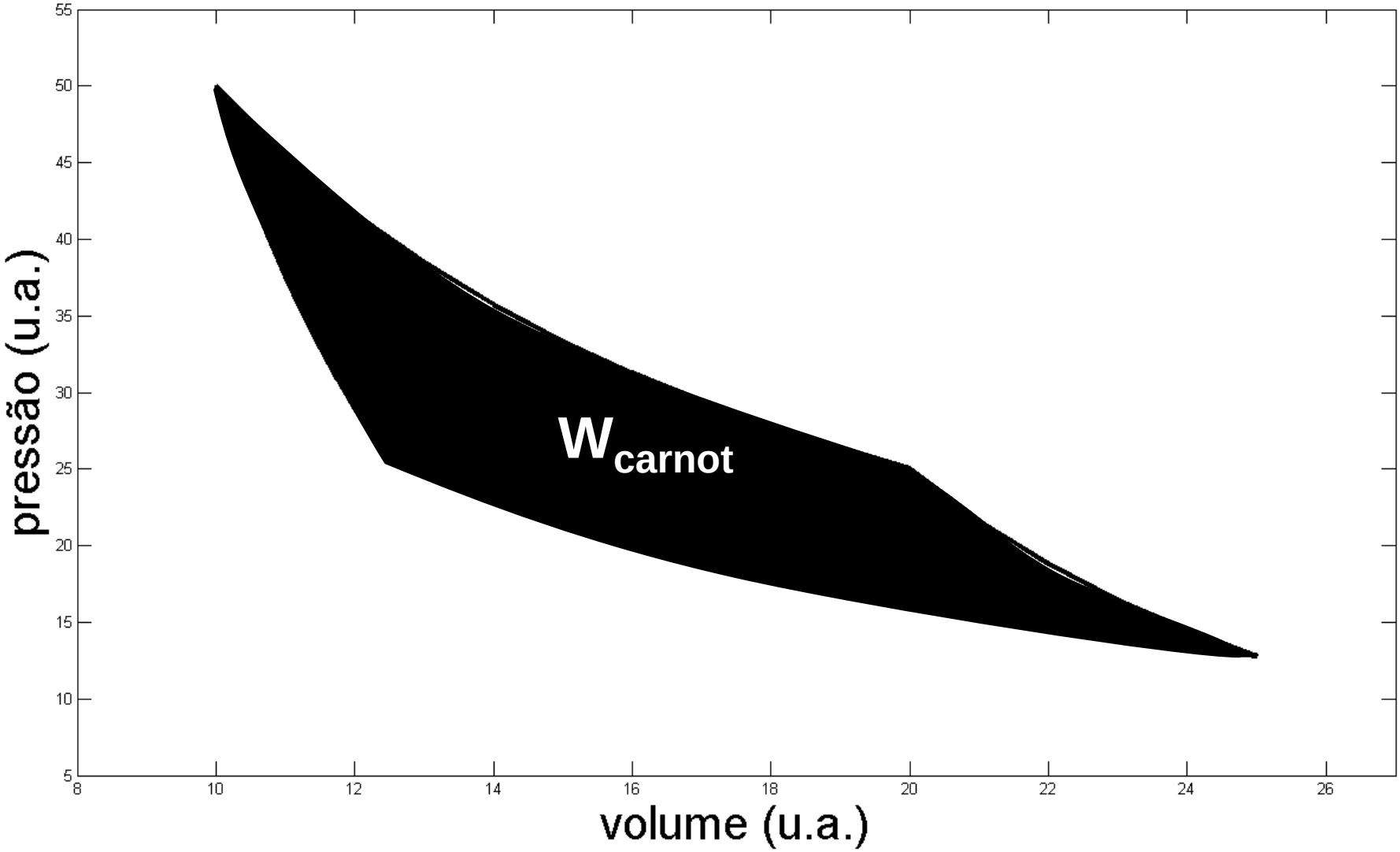
$$\Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

O ciclo de Carnot



- O ciclo de Carnot oferece uma perspectiva de o que um sistema ideal poderia vir a obter como trabalho líquido máximo na transferência de uma certa quantidade de energia.
- Isso seria conseguido sem que houvesse variação de entropia tanto no sistema quanto no entorno, em processos completamente reversíveis.
- Contudo, o ciclo está aí para nos lembrar que a obtenção de trabalho líquido implica em uma parte da energia ser deixada, como “depósito a fundo perdido”, num sorvedouro frio.
- Colocando-se, então, a finitude da fonte quente e do sorvedouro frio, o depósito a fundo perdido implica que, a partir de um certo montante transferido, as temperaturas dos reservatórios se igualam e não mais é possível obtermos trabalho útil líquido.
- Esse seria o fim termodinâmico do Universo, ficando tudo a uma temperatura homogênea fria e sem mais a possibilidade de obtenção de trabalho.

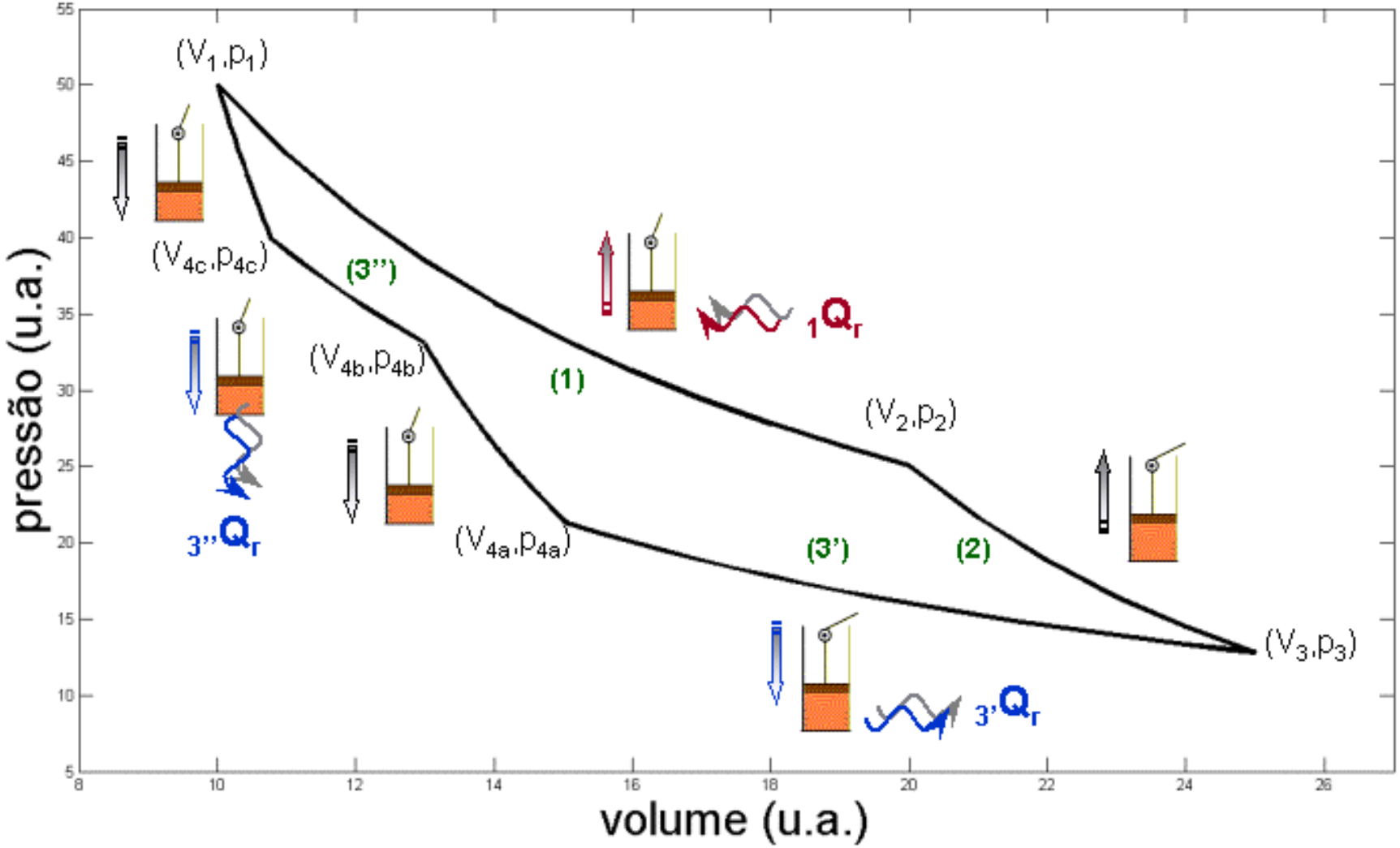
O trabalho de Carnot - graficamente



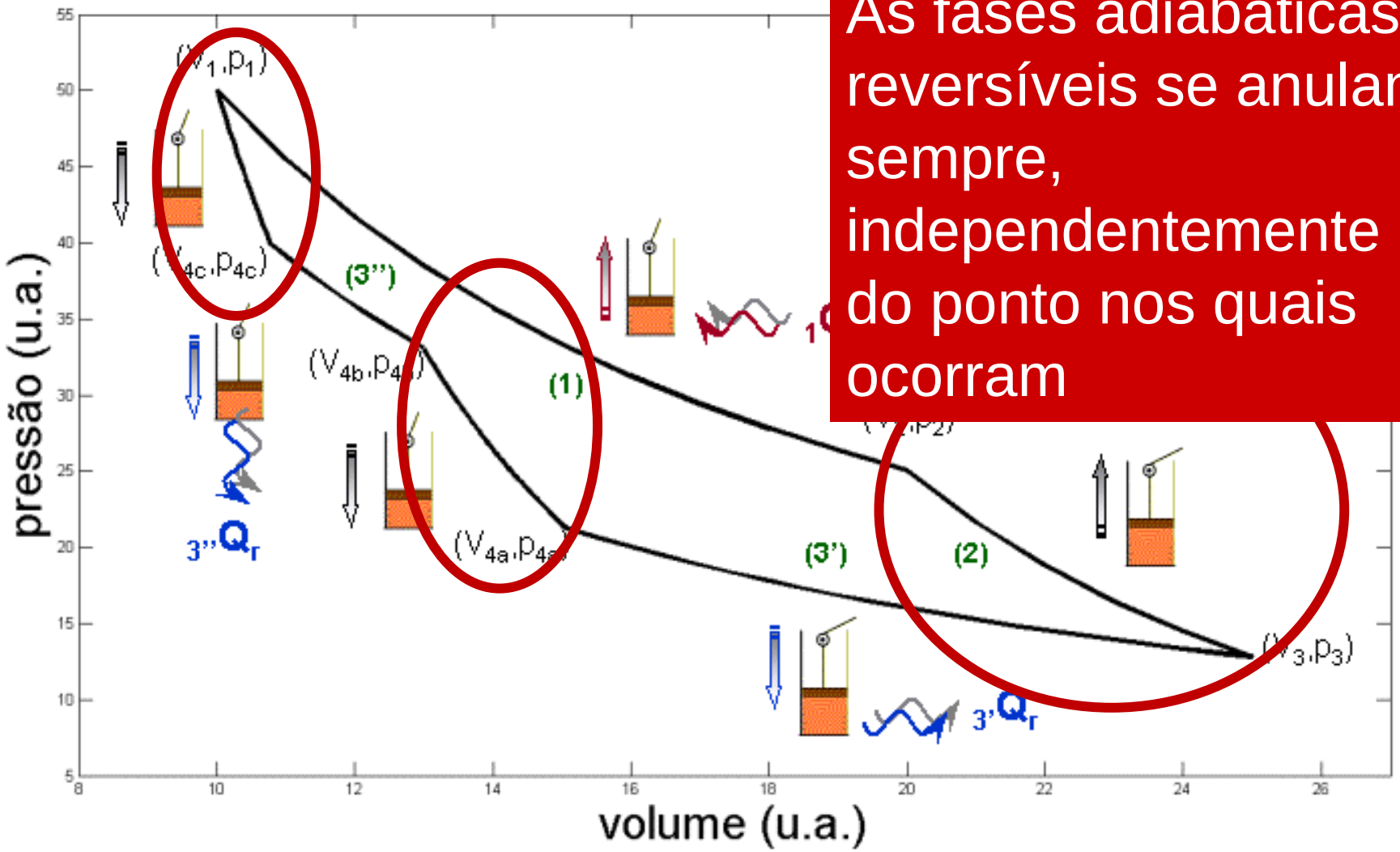
Dois ciclos não-Carnot

- Explique, nos dois casos a seguir, porque a eficiência é menor que na de um ciclo de Carnot

CASO I

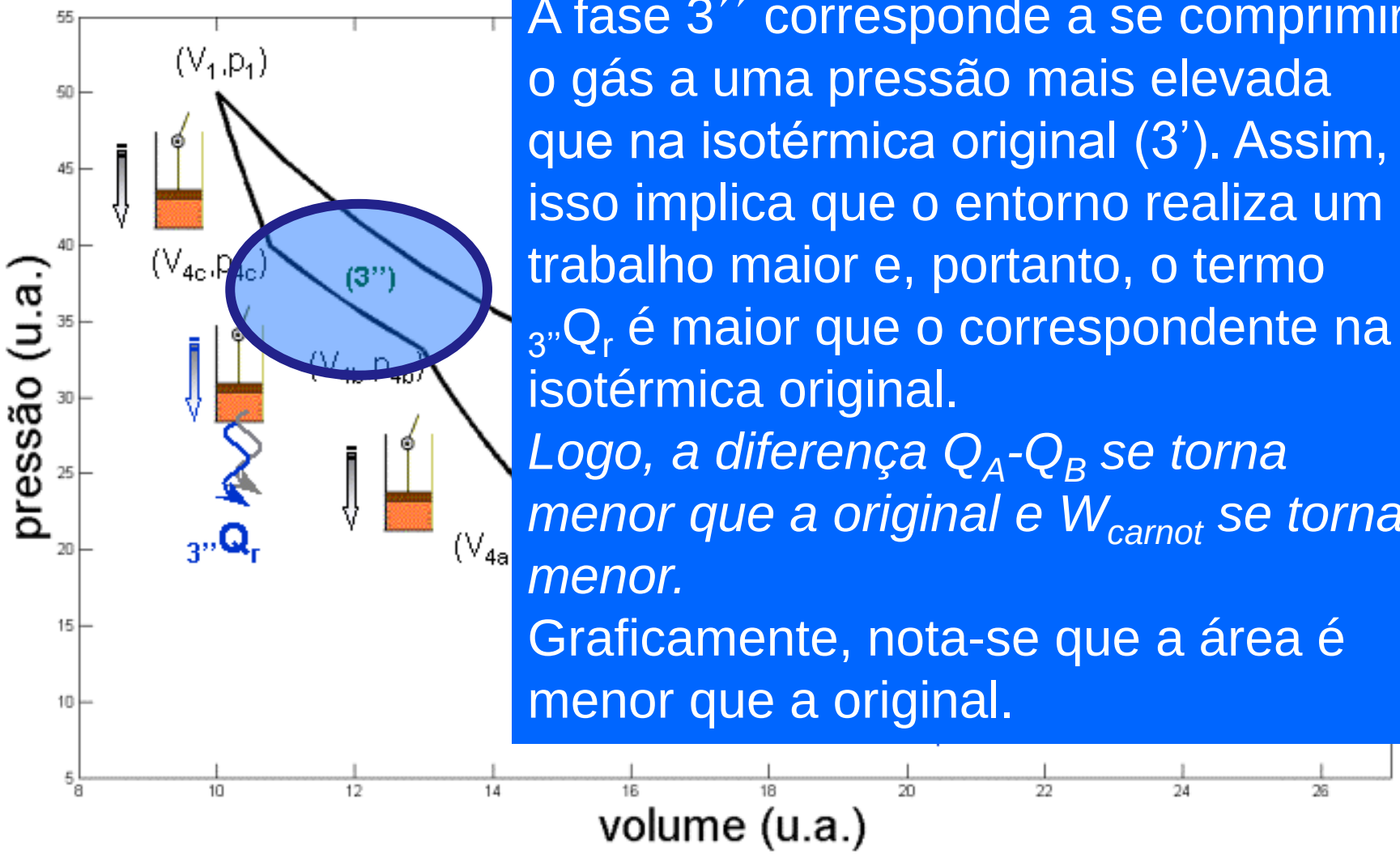

(V1,p1)
(V4c,p4c)
(3'')
(V4b,p4b)
(1)
1Qr
(V2,p2)
3''Qr
(V4a,p4a)
(3')
(2)
(V3,p3)
3'Qr
pressão (u.a.)
volume (u.a.)
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26

Caso I



As fases adiabáticas reversíveis se anulam sempre, independentemente do ponto nos quais ocorram

CASO I

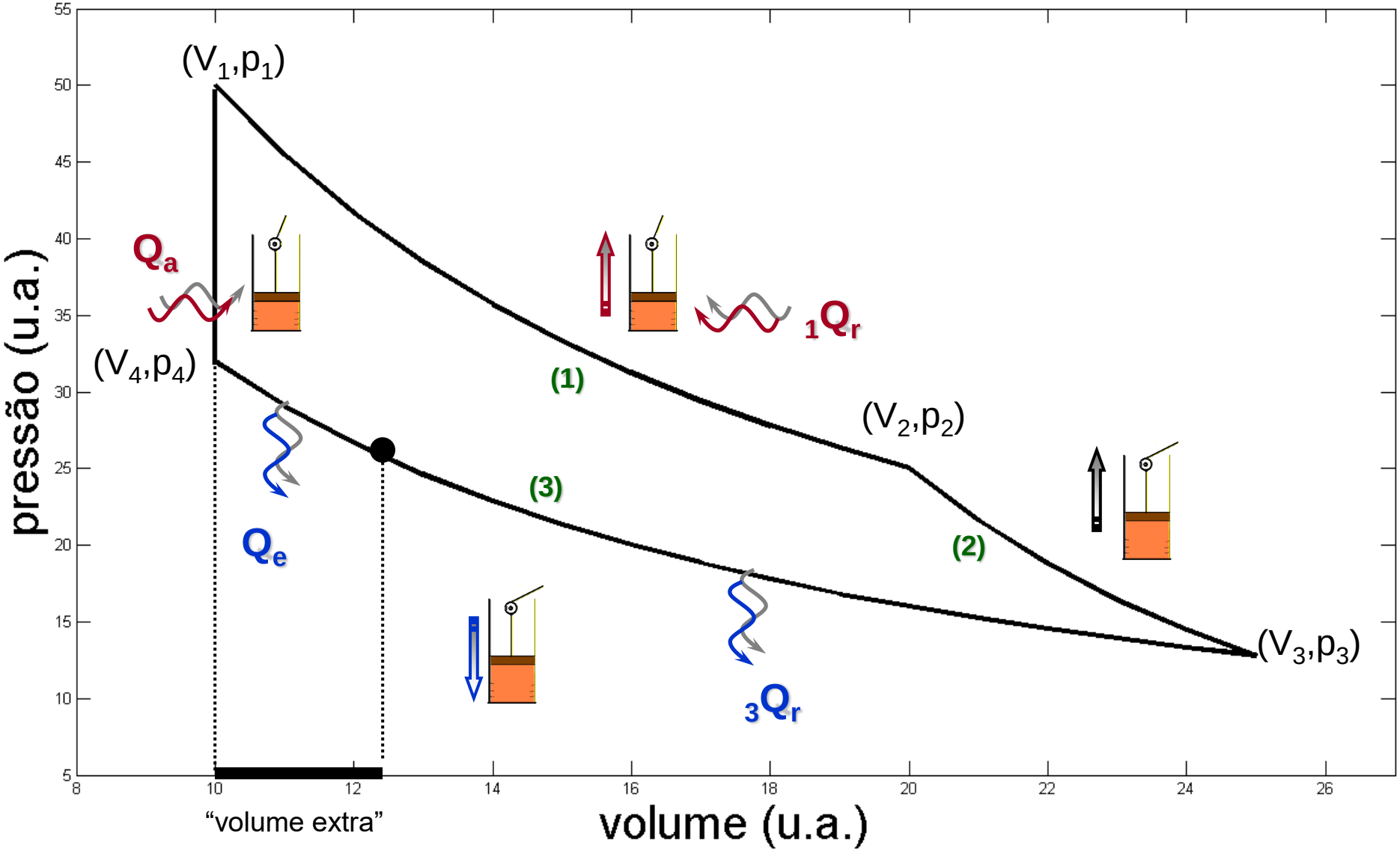


A fase 3´´ corresponde a se comprimir o gás a uma pressão mais elevada que na isotérmica original (3'). Assim, isso implica que o entorno realiza um trabalho maior e, portanto, o termo $_{3''}Q_r$ é maior que o correspondente na isotérmica original.

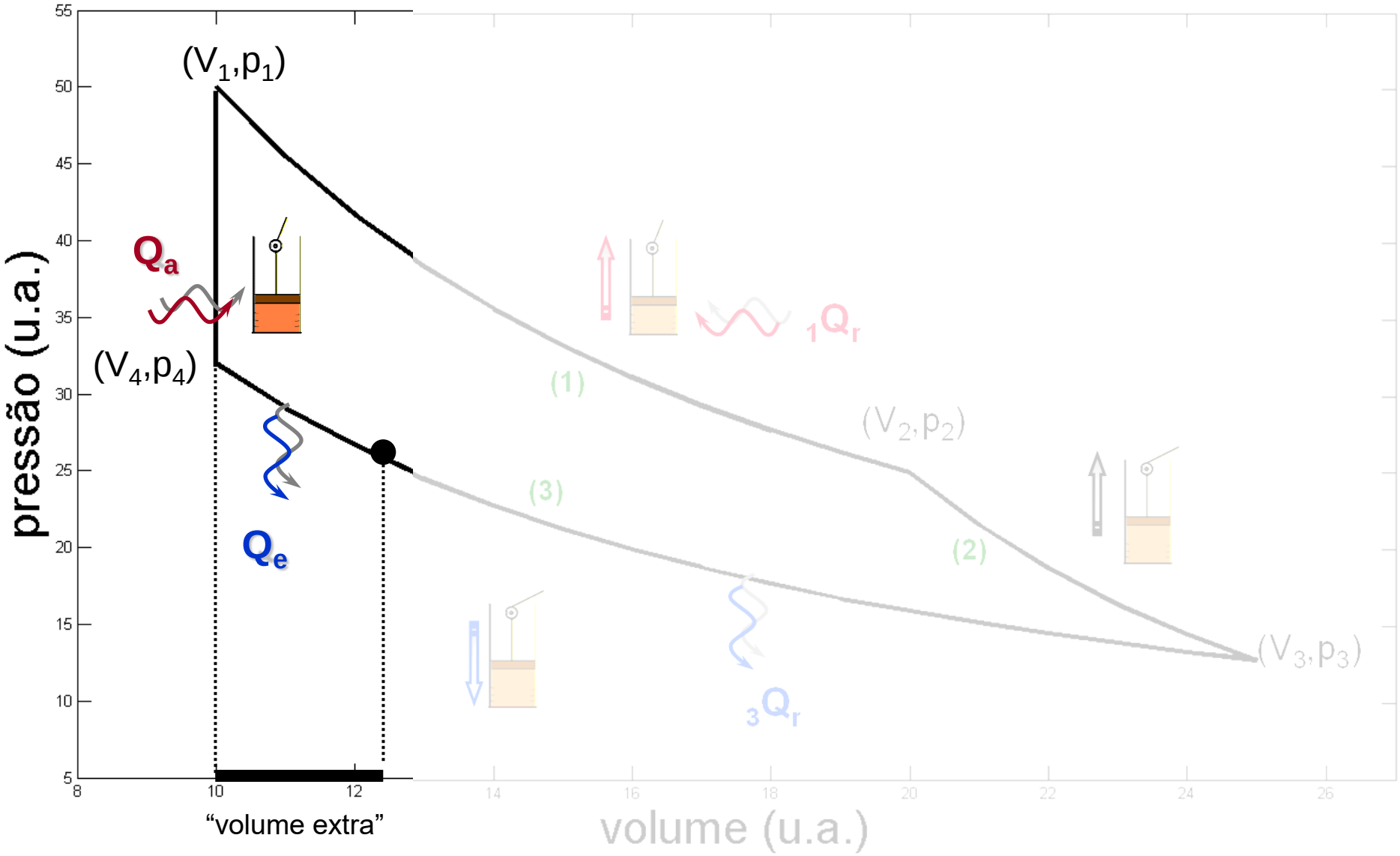
Logo, a diferença Q_A-Q_B se torna menor que a original e W_{carnot} se torna menor.

Graficamente, nota-se que a área é menor que a original.

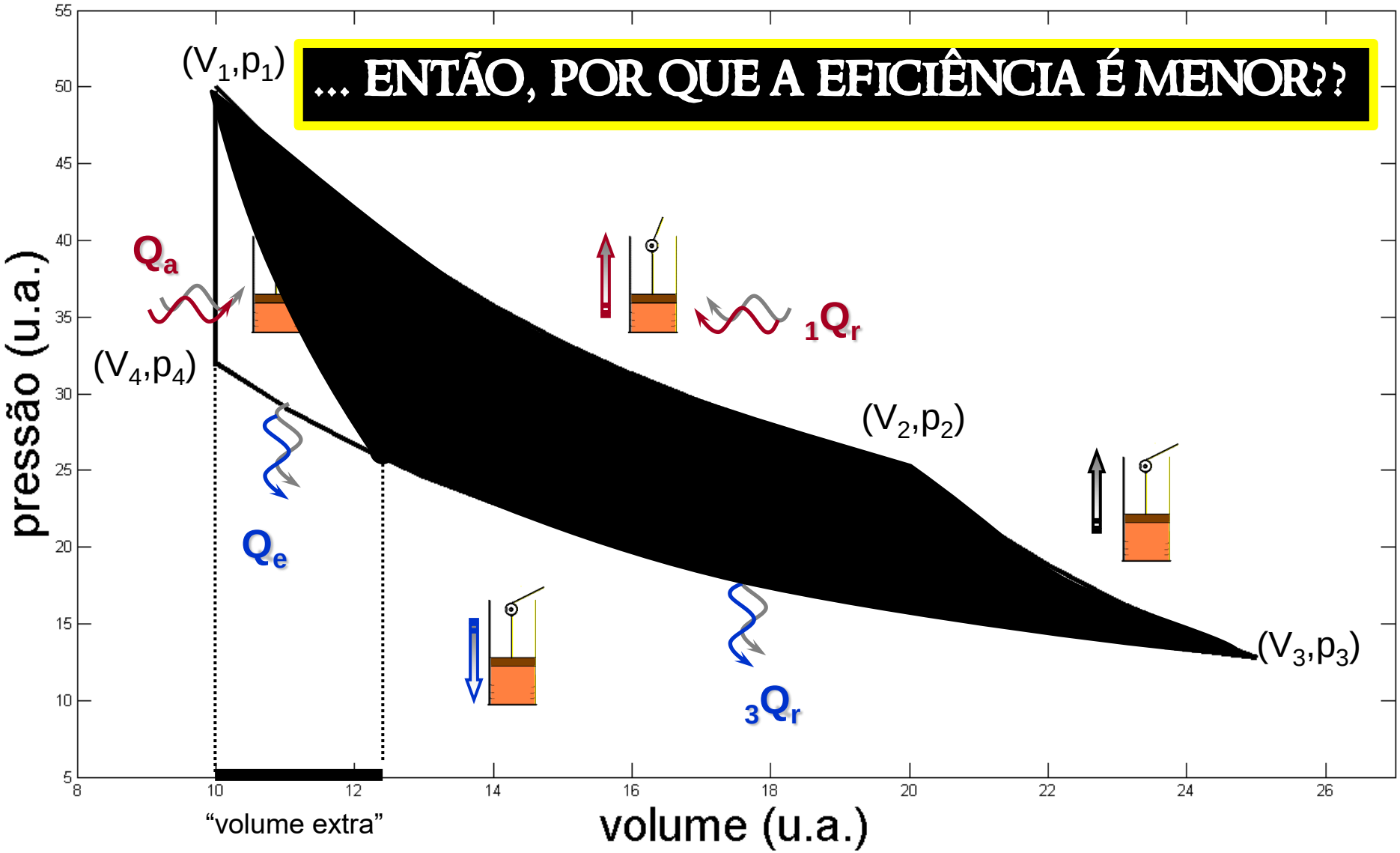
CASO 2


(V1,p1)
(V4,p4)
(V2,p2)
(V3,p3)
Qa
1Qr
Qe
3Qr
(1)
(2)
(3)
pressão (u.a.)
volume (u.a.)
"volume extra"
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26

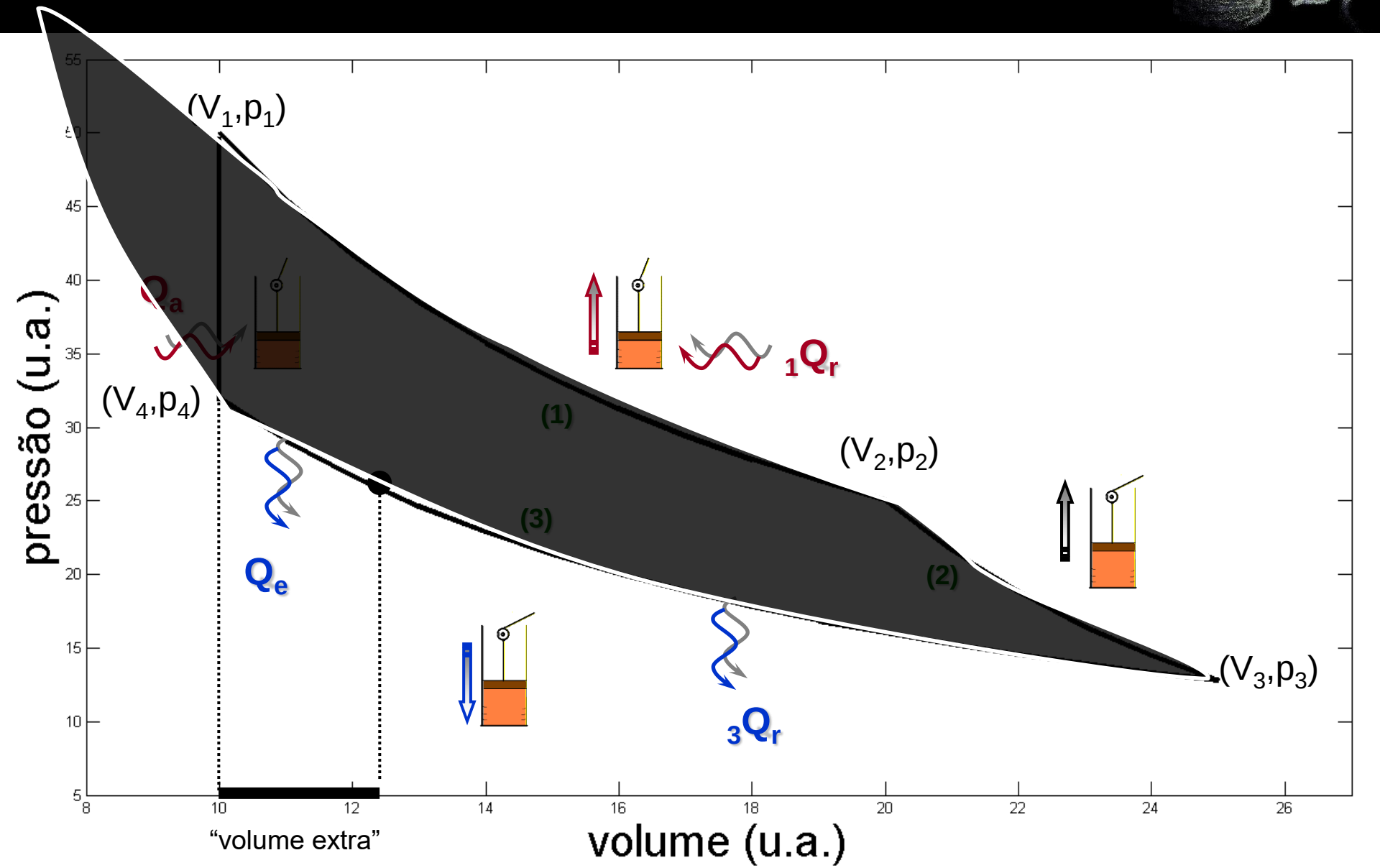
Os "calores" que surgem



NOTE QUE A ÁREA DO GRÁFICO É MAIOR...



Pois o ciclo Carnot correspondente seria maior



EM TERMOS DO BALANÇO DE ENERGIA

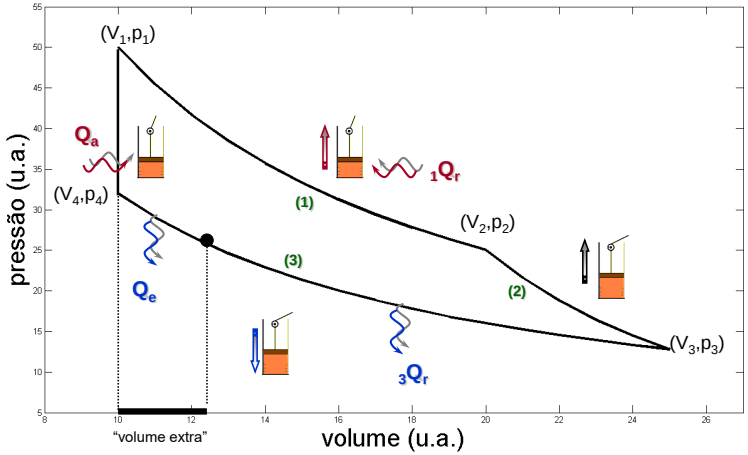
$$Q_A + Q_B = W_{carnot} > (Q_A + Q_a) + (Q_B + Q_e) = W_{\sim r}$$

??

O "CALOR EXTRA" Q_E

- É o que corresponde a levar de V_4 para V_1 numa compressão isotérmica

$$Q_e = -n \cdot R \cdot T_B^* \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_1^*}\right) = -n \cdot c_V \cdot T_B^* \cdot \ln\left(\frac{T_A^*}{T_B^*}\right)$$



O "CALOR ADICIONAL" Q_A

- É o calor colocado no sistema para levar este até a pressão inicial p1* de maneira isovolumétrica (isocórica).

$$Q_a = n \cdot c_v \cdot \left(T_A^* - T_B^*\right)$$

NOTE:

- Q_a corresponde ao trabalho adiabático realizado pelo sistema : $Q_a = - W_2$
- Na etapa 4, quando retornamos para V_1^* de maneira isovolumétrica, o trabalho realizado é zero (i.e., $W_4 = 0$)
- Assim, o balanço de energia interna é:

$$\Delta U = 0 = Q_A + Q_B + Q_e + \cancel{Q_a} + W_1 + \cancel{W_2} + W_3 + \cancel{W_4}$$

LOGO:

$$\left|W_1 + W_3\right| = W_{\sim r} = Q_A - \left|\left(Q_B + Q_e\right)\right|$$

$$< Q_A - \left|Q_B\right| = W_{carnot}$$

η

$$\eta_{\sim carnot} = \frac{W_{\sim r}}{Q_A + Q_a} < \frac{W_{carnot}}{Q_A}$$

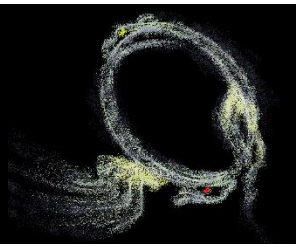
ENTROPIA

- Considerando-se a variação de entropia, sabemos que as entropias relativas aos calores A e B se anulam.
- Portanto, basta examinar o que ocorre em relação às entropias relativas a Q_e e Q_a

$$\Delta S_a = -\frac{Q_a}{T_A^*} = n \cdot c_v \cdot \left(\frac{T_B^*}{T_A^*} - 1 \right)$$

$$\Delta S_e = -\frac{Q_e}{T_B^*} = n \cdot c_v \cdot \ln\left(\frac{T_A^*}{T_B^*} \right)$$

ENTROPIA



- Considerando-se a variação de entropia, sabemos que as entropias relativas aos calores A e B se anulam.
- Portanto, basta examinar o que ocorre em relação às entropias relativas a Q_e e Q_a

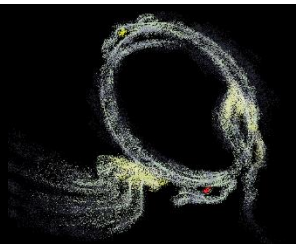
$$\Delta S_a = -\frac{Q_a}{T_A^*} = n \cdot c_v \cdot \left(\frac{T_B^*}{T_A^*} - 1 \right)$$

isto está sendo retirado do entorno

$$\Delta S_e = -\frac{Q_e}{T_B^*} = n \cdot c_v \cdot \ln\left(\frac{T_A^*}{T_B^*} \right)$$

isto está sendo colocado no entorno

A variação de entropia é sempre positiva ???



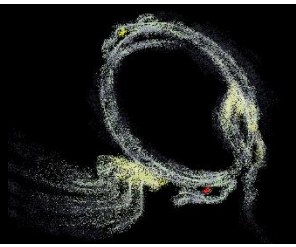
Probleminha

$$\boxed{\Delta S_e + \Delta S_a = n \cdot c_v \cdot \left[\ln\left(\frac{T_A^*}{T_B^*} \right) + \frac{T_B^*}{T_A^*} - 1 \right]}$$

$$> 0$$

???

A VARIAÇÃO DE ENTROPIA É SEMPRE POSITIVA ???



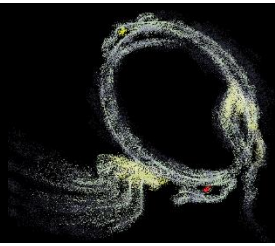
$$\boxed{\Delta S_e + \Delta S_a = n \cdot c_V \cdot \left[\ln\left(\frac{T_A^*}{T_B^*}\right) + \frac{T_B^*}{T_A^*} - 1 \right]}$$

X 1/X

$$\ln(x) + \left[\frac{1}{x} - 1\right] > 0\ ?$$

$X \geq 1$

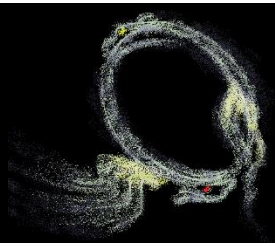
PARA X = 1:



$$\ln(1) + \left[\frac{1}{1} - 1\right] = 0$$

ou seja, para a condição de nada ocorrer, é zero de variação de entropia

E PARA X > 1 ?



$$\ln(x) + \left[\frac{1}{x} - 1\right] > 0 \ ?$$

DERIVANDO EM X

- Se a derivada for positiva, significa que a função é crescente com o aumento de x.
- Como o valor inicial é zero, então a função tem que ser positiva.

$$\Delta S_e + \Delta S_a = n \cdot c_v \cdot \left[\ln\left(\frac{T_A^*}{T_B^*}\right) + \frac{T_B^*}{T_A^*} - 1 \right]$$

DERIVANDO EM X

$$\frac{d\left(\ln(x) + \left[\frac{1}{x} - 1\right]\right)}{dx}$$

DERIVANDO EM X

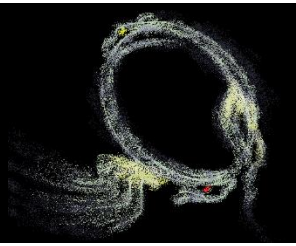
$$\frac{d\left(\ln(x) + \left[\frac{1}{x} - 1\right]\right)}{dx} = \frac{d(\ln(x))}{dx} + \frac{d\left(\frac{1}{x}\right)}{dx}$$

DERIVANDO EM X

$$\frac{d(\ln(x))}{dx} + \frac{d\left(\frac{1}{x}\right)}{dx} = \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} > 0 | x > 1$$

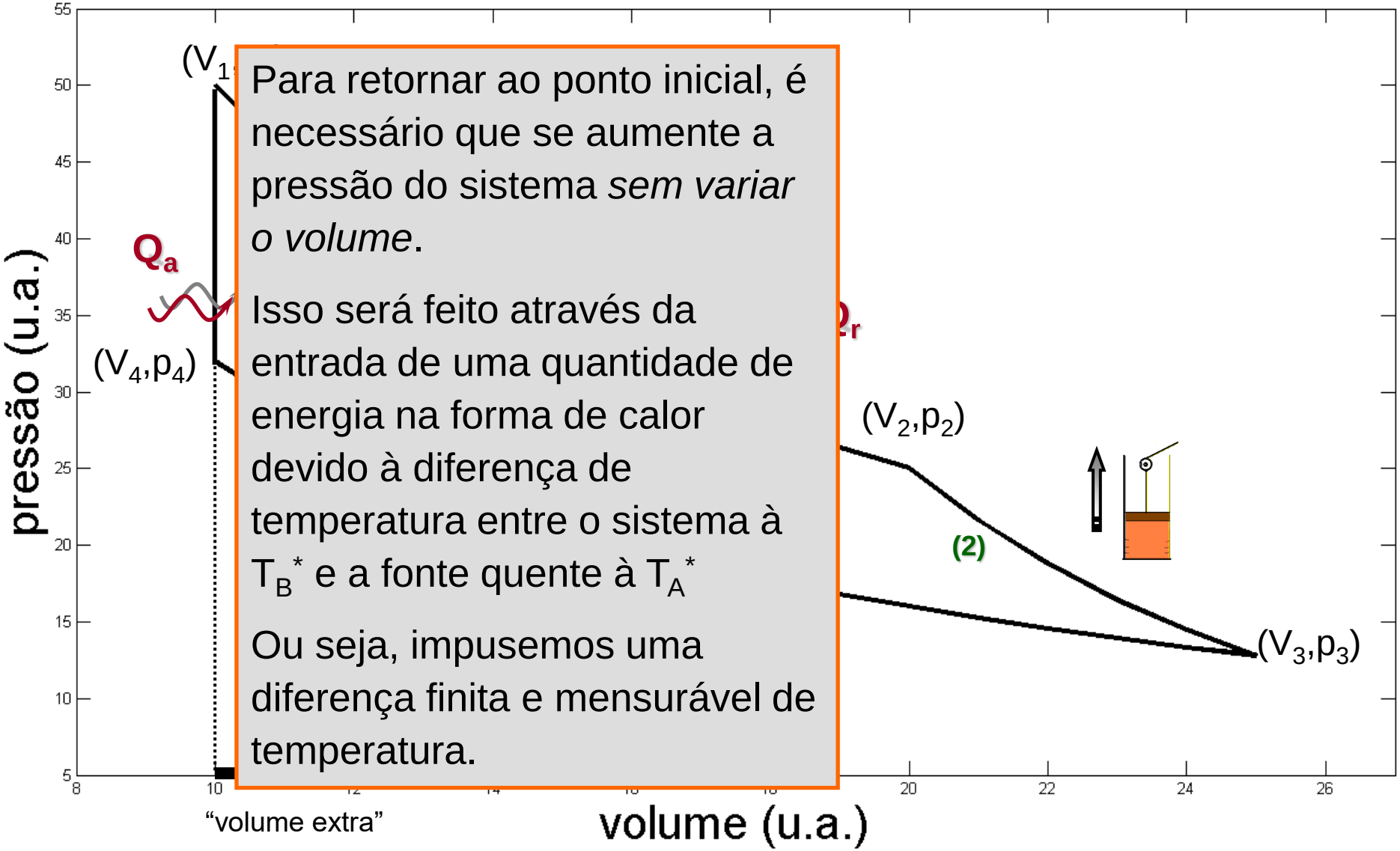
QED

SIM !!!



- Ou seja, o surgimento de irreversibilidades causa aumento de entropia nos processos.

Caso 2 irreversível (uma possibilidade)

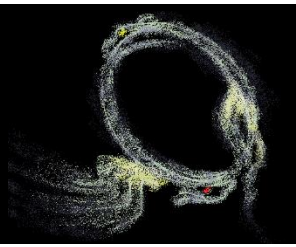


Para retornar ao ponto inicial, é necessário que se aumente a pressão do sistema *sem variar o volume*.

Isso será feito através da entrada de uma quantidade de energia na forma de calor devido à diferença de temperatura entre o sistema à T_B^* e a fonte quente à T_A^*

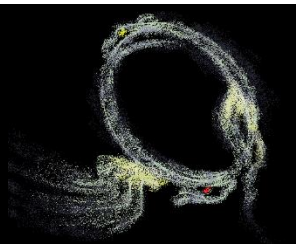
Ou seja, impusemos uma diferença finita e mensurável de temperatura.

O ciclo de Carnot



- Historicamente, Carnot delineou o seu ciclo antes da formulação da Primeira Lei. Desta forma, ele não tinha idéia de que as fases adiabáticas se anulavam e de que nem todo o calor oriundo da fonte consegue ser convertido em trabalho (pois, na época, o calórico ainda “existia”, e tal “fluido de calor” era pensado como conservado – assim, o rejeito ao sorvedouro frio surgia como balanço do calórico).

NO QUE OS CICLOS NOS AJUDAM ?



- O ciclo de Carnot fundamenta a Segunda Lei: **não se pode obter trabalho útil de maneira cíclica sem que haja rejeito num sorvedouro frio**.
- O ciclo reversível *não-Carnot* ocorre sem que se tenha eficiência máxima, mas, da mesma maneira que o ciclo de Carnot, não há variação de entropia ➔ ou seja, é preciso que não se associe “mínima variação de entropia” com “máxima eficiência”.

CONTINUAÇÃO ... TEMPERATURA ABSOLUTA

$$\eta_{carnot} = \frac{W_{carnot}}{Q_A} = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

CONTINUAÇÃO ... TEMPERATURA ABSOLUTA

$$\eta_{carnot} = \frac{W_{carnot}}{Q_A} = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

Como quaisquer duas máquinas de Carnot operando num mesmo ciclo, independentemente do fluido de trabalho, têm a mesma eficiência, então é possível se obter a escala absoluta de temperatura através da eficiência (notado por Lord Kelvin):

$$\boxed{\frac{Q_B}{Q_A} = \frac{T_B}{T_A}}$$

Define-se, desta forma, uma *razão* entre temperaturas. Essa razão se relaciona, de maneira unívoca, à razão da energia trocada na forma de calor, e, portanto, se torna independente do termômetro utilizado.

CONTINUAÇÃO ... ENTROPIA

$$\frac{-Q_B}{T_B} + \frac{Q_A}{T_A} = 0$$

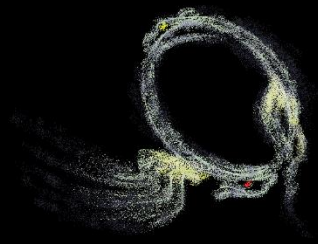
de maneira geral em ciclos de Carnot

$$\sum \frac{\delta q_r}{T} = 0$$

... ENTROPIA

$$\sum \frac{\delta q_r}{T} = 0$$

dS

A quantidade $\delta q_r/T$ *tem um significado físico real*.

Uma vez que a sua soma, no ciclo, é nula, significa que **ela representa uma função de estado, pois não depende de caminho**.