MÁQUINAS TÉRMICAS

* Para falar de máquinas térmicas vamos falar novamente de processos reversíveis e irreversíveis. Na verdade, o conceito de "entropia, que aumenta é equivalente à 2ª lei da Termodinâmica".

* 1ª lei ⇒ Lei de Conservação de energia

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{processo reversível!})$$

conservação de energia em cada instante ⇄

* Processos em escala macroscópica são irreversíveis.
  - Atrito ⇒ freia os corpos ⇒ energia cinética ⇒ calor
    ⇐ ?
  - Corpo quente em contato com corpo frio ⇒ quente se esfria e o frio esquenta
    ⇐ ?
  - Expansão livre ⇒ porque o gás não volta "voluntariamente" a ocupar o espaço anterior?

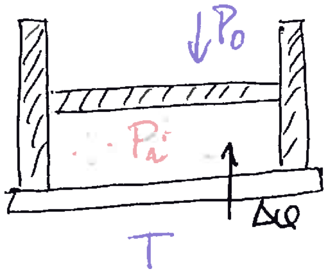
* Motivação: máquinas a vapor
  Trabalho de Carnot sobre máquinas a vapor.
  Teoria ?

* Formulação da 2ª lei
  Clausius (1850) e Thomson (K) (1851)
  Formulações diferentes, mas equivalentes

* Situação:

$$\Delta Q \rightarrow \Delta W$$
$$\Delta W \rightarrow \Delta Q$$

* Caso 1



$P_i > P_0$

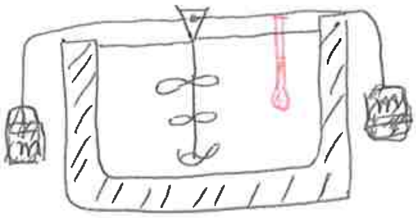
Expansão isotérmica enquanto $P_{gás} > P_0$

Pistão se move $\Rightarrow \Delta W$

Como é isotérmico $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta Q = \Delta W$

Calor transformado totalmente em trabalho.

* Caso 2 (Experiência de Joule)



Trabalho (energia mecânica) transformado em calor.

Atrito das paletas aquece a água

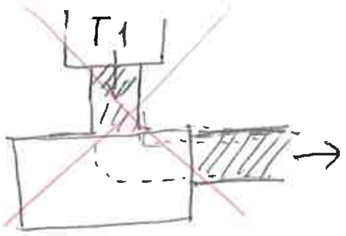
(Equivalente mecânico de caloria)

Calor como forma de energia

* Como construir um ciclo completo para se obter uma máquina térmica?

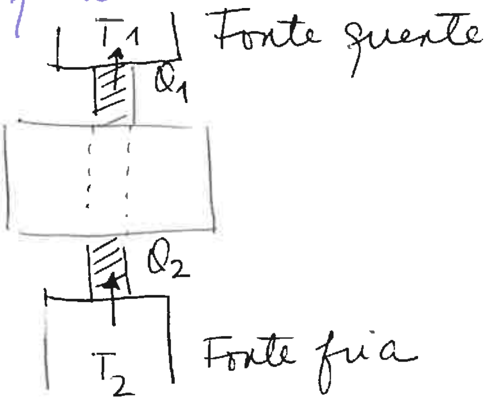
2ª Lei

K (Thomson): É impossível realizar um processo cujo único efeito (voltar ao estado inicial) seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.



$\rightarrow W = Q_1$ (motor milagroso)

(C) Clausius: É impossível realizar um processo cujo único efeito (ciclo completo) seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente. (117)



$T_2 < T_1$

"Calor vai do corpo mais quente para o corpo mais frio"

(refrigerador milagroso)

* Motor Térmico

Máquina térmica produz trabalho a partir de calor operando ciclicamente.

2 reservatórios térmicos a temperaturas ≠ s

Fonte
T_1 (quente)
T_2 (fria)

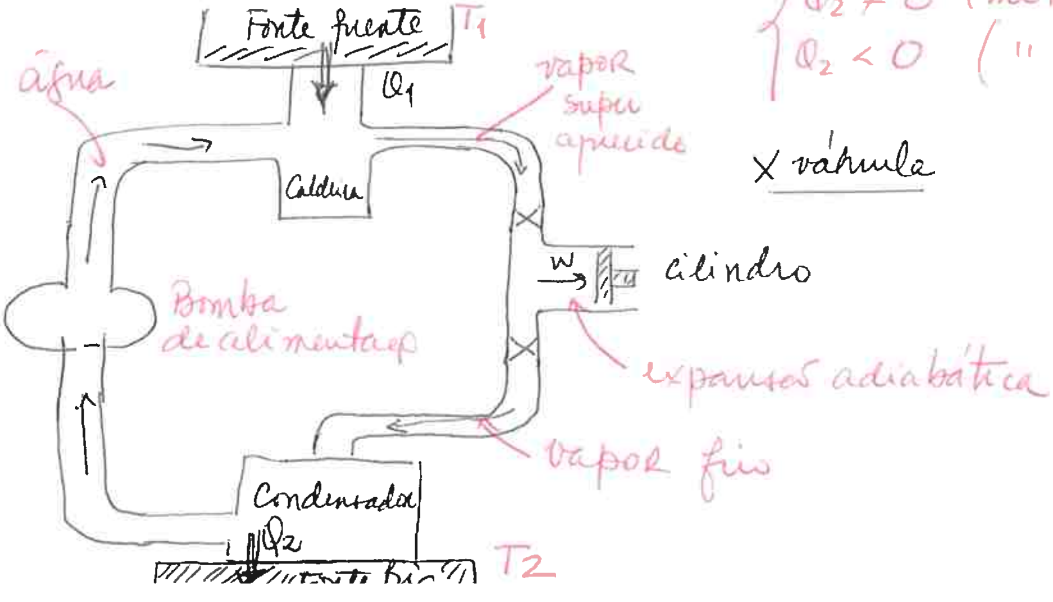
$T_2 < T_1$

$Q_1 \equiv$ calor fornecido ao sistema pela fonte quente (absorvido)
$Q_2 \equiv$ calor fornecido pelo sistema à fonte fria (transferido)

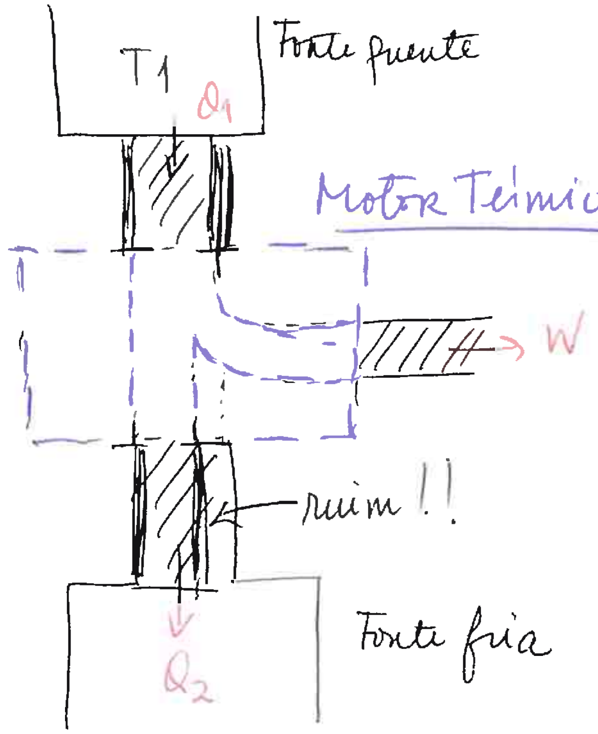
$$W = Q_1 - Q_2$$

$Q_2 \neq Q_1$ senão violaria K

$Q_2 \neq 0$ (motor milagroso) $Q_1 \to W$
$Q_2 < 0$ (" ") $Q_2 \to W$



Motor Térmico



Eficiência ou rendimento

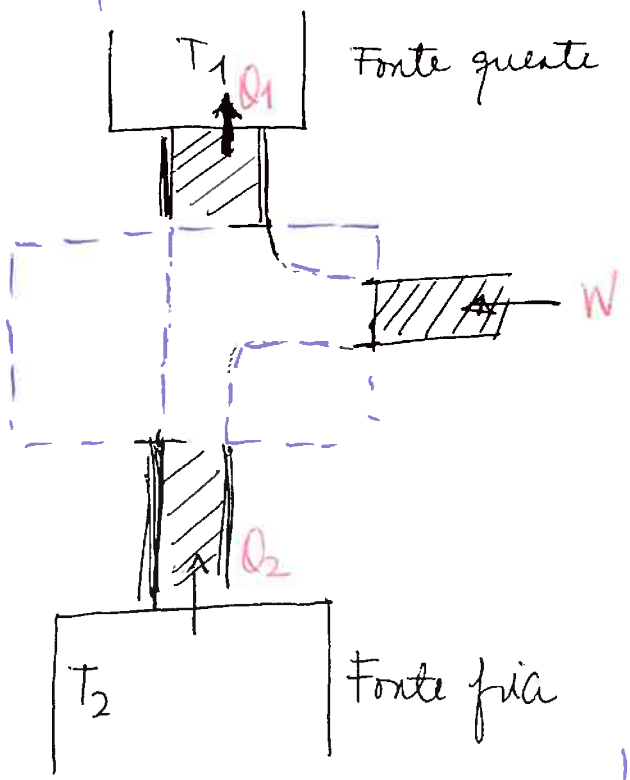
$$\eta_{\text{motor térmico}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$$

$$\eta_{MT} = 1-\frac{Q_2}{Q_1}$$

pouco trabalho (ruim!) $\Rightarrow W \ll Q_1 \Rightarrow Q_2 \approx Q_1 \Rightarrow \eta \to 0$

muito trabalho $\Rightarrow W \approx Q_1 \Rightarrow Q_2 \ll Q_1 \Rightarrow \eta \to 1$

* Refrigerador



$Q_1 = W + Q_2$

É necessário fornecer trabalho para realizar o processo

$$\eta = e^{-\frac{W}{Q_2}} = e^{-\left(\frac{Q_1-Q_2}{Q_2}\right)} = e^{1-\frac{Q_1}{Q_2}}$$

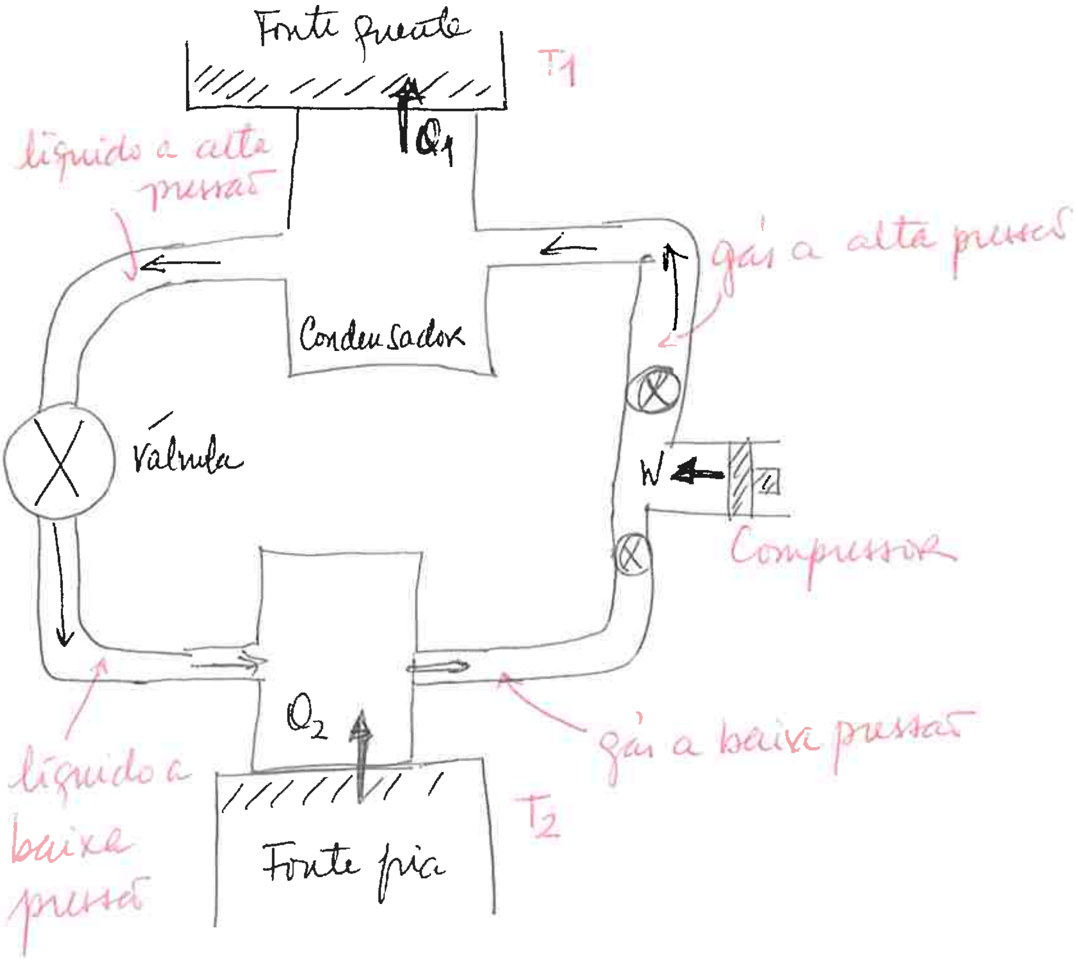
$\frac{W}{Q_2}$ é pequeno $\Rightarrow \eta \to 1 \Rightarrow e^{-\frac{W}{Q_2}} = 1 - \frac{W}{Q_2}$

$\frac{W}{Q_2}$ é grande $\Rightarrow \eta \to 0 \Rightarrow \frac{1}{e^{W/Q_2}} \to 0$

$\begin{cases} Q_2 \text{ é finito} \\ W \text{ é ilimitado} \end{cases}$

$\eta = 1 - \frac{W}{Q_2}$ $\quad W \to \infty \Rightarrow \eta \to -\infty$ (impossível!)

$$\eta_{\text{refrigerador}} = \frac{Q_2}{W}$$



Novamente

$$\eta = \frac{Q_2}{W}$$

* A equivalência entre os 2 enunciados pode ser demonstrada.

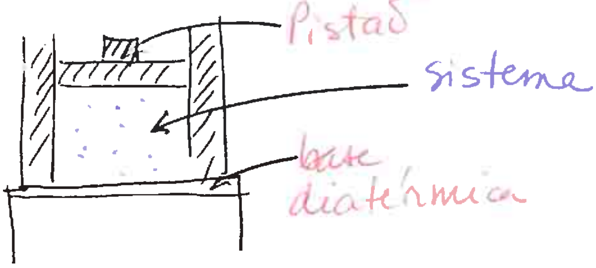
Refrigerador miraculoso + motor térmico $\Rightarrow$ $K \rightarrow C$

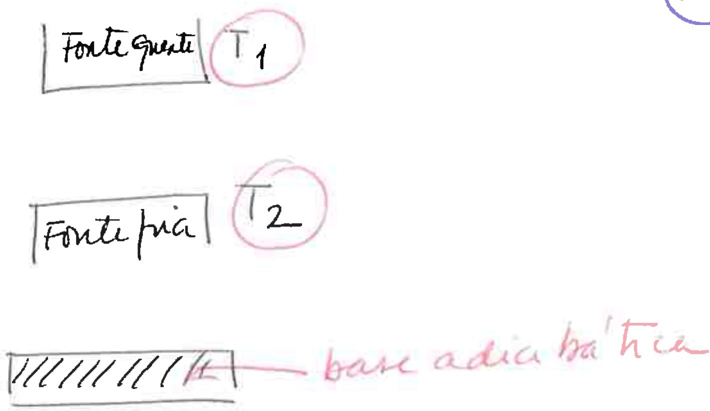
Motor miraculoso + refrigerador $\Rightarrow$ $C \rightarrow K$

* O ciclo de Carnot

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

* Ingredientes:





* Processos irreversíveis (como atrito) diminuem o rendimento de uma máquina térmica ⇒ processos reversíveis

Condução de calor é irreversível } o sistema só pode trocar calor quando está à mesma temperatura que as duas fontes.

Troca de calor isotérmica

* Quando ocorre mudança de temperatura T_1 para T_2 deve ocorrer sem troca de calor ⇒ Processos adiabáticos reversíveis

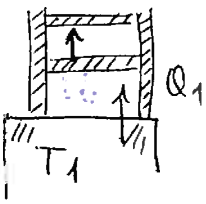
* Ciclo reversível com 2 fontes { 2 porções de isotermas ligadas por 2 porções de adiabáticas

Ciclo de Carnot (Máquina de Carnot)

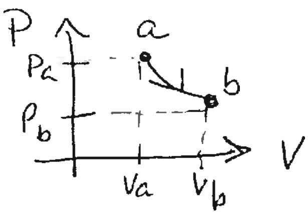
* Motor ⇒ inverte ⇒ refrigerador.

Ciclo no sentido oposto

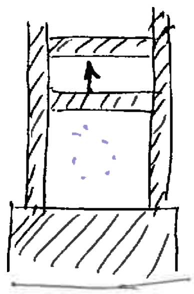
1 $a \to b$



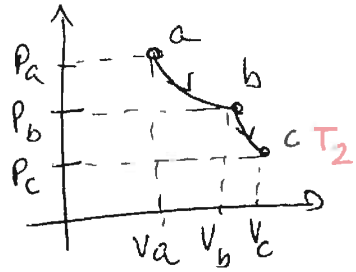
Expansão isotérmica



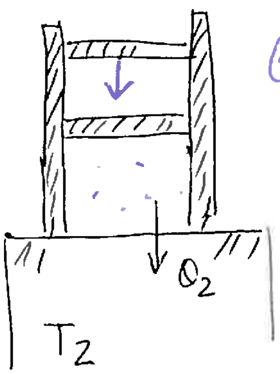
2 $b \to c$



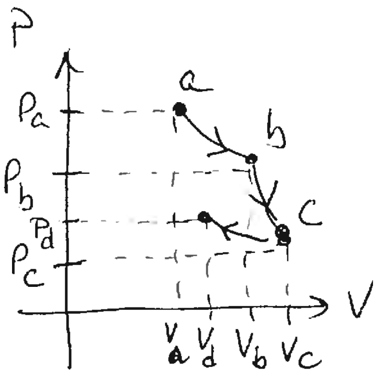
Expansão adiabática



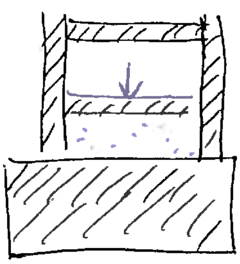
3 $c \to d$



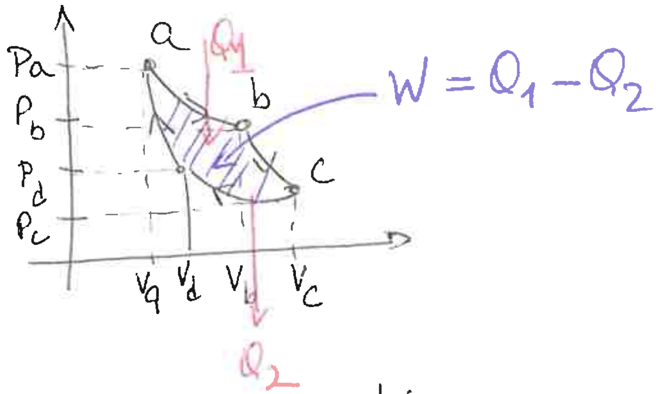
Compressão isotérmica



4 $d \to a$



Compressão adiabática



Teorema de Carnot: (a) Nenhuma máquina térmica que opera entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot.

(b) Todas as máquinas de Carnot que operam entre essas duas fontes terão o mesmo rendimento.

* Lembrando que "todas as máquinas de Carnot que operam entre 2 fontes terão o mesmo rendimento", o que caracteriza essas duas fontes é a temperatura das mesmas. Ou seja $Q_1 = f(T_1, \dots)$? $Q_2 = f(T_2, \dots)$

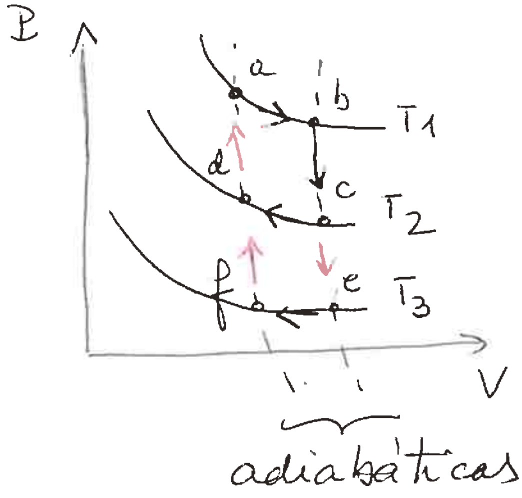
* Portanto para qualquer máquina de Carnot: (não há)

$$\eta_{\substack{\text{carnot} \\ \text{reversível}}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_{2\,\text{fria}}}{Q_{1\,\text{quente}}}$$

Temos que $\dfrac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) \equiv$ função universal

* Vamos encontrar essa função:

Escala termodinâmica de temperatura



$$\left.\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_2} &= f(T_1, T_2) \\ \frac{Q_2}{Q_3} &= f(T_2, T_3) \\ \frac{Q_1}{Q_3} &= f(T_1, T_3) \end{aligned}\right\} \text{Combinando}$$

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

Como Q_3 é arbitrária $\Rightarrow f(T_1, T_2)$ independe de T_3

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{F(T_1)}{F(T_2)} \quad \text{f universal}$$

* Essa funçaõ universal naõ pode depender das propriedades específicas das substâncias, e também naõ deve depender da classe das substâncias.

* Isso implica que deve haver uma escala de temperatura absoluta (K).

$$F(\tau) = \tau \quad \text{(definiçaõ da escala absoluta)}$$

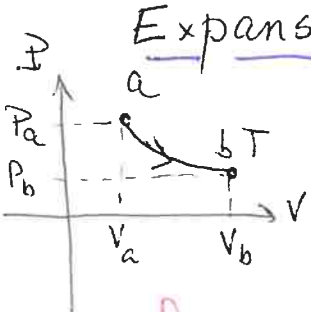
Leitura do cap. 7 do Livro 2 do Prof. H. Moysés Nussenzveig

* O ponto de referência para essa escala é o ponto triplo da água (líquido peculiar!!) $\tau_{triplo} = 273{,}16\,K$

$$\frac{\tau}{\tau_{triplo}} = \frac{Q}{Q_{triplo}}$$

* Identidade entre a escala termodinâmica absoluta e a escala de gás ideal.

Expansaõ isotérmica e compressaõ isotérmica

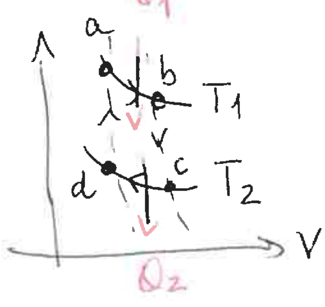


$$\Delta U(T) = \Delta Q - \Delta W$$

$$T_a = T_b = T \Rightarrow \Delta U(T) = 0$$

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \Delta Q = \Delta W = \int_{V_a}^{V_b} \frac{nRT_1}{V}\, dV$$



$$Q_1 = \Delta Q_{expansaõ} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

$$Q_2 = \Delta Q_{compressaõ} = nRT_2 \left(\frac{V_c}{V_d}\right) > 0$$

* Portanto, $\left[\dfrac{Q_1}{Q_2} = \dfrac{nRT_1}{nRT_2}\left[\dfrac{\ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)}{\ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)}\right] = \dfrac{T_1 \ln\left(V_b/V_a\right)}{T_2 \ln\left(V_c/V_d\right)}\right]$ (124)

* Ao longo das adiabáticas $b \to c$ e $d \to a$

$$(V_b)^{\gamma-1} T_1 = (V_c)^{\gamma-1} T_2 \xRightarrow{\text{dividir}} \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1}$$

$$(V_a)^{\gamma-1} T_1 = (V_d)^{\gamma-1} T_2 \Rightarrow$$

Então $\Rightarrow \dfrac{V_b}{V_a} = \dfrac{V_c}{V_d} \Rightarrow \left[\underbrace{\dfrac{Q_1}{Q_2} = \dfrac{T_1}{T_2}}\right]$

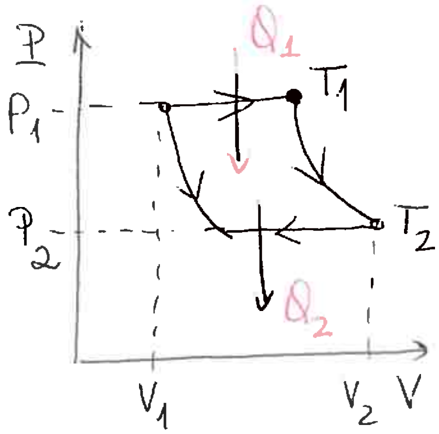
Temperatura da escala de um gás ideal

$T = \mathcal{T}$ (escala do gás $\Rightarrow$ escala absoluta)

$$\boxed{\eta_{\substack{\text{Referência}\\ \text{ciclo de}\\ \text{Carnot}\\ \text{(reversível)}}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

" Se T_1 e T_2 são as temperaturas absolutas das fontes quente e fria, respectivamente, o máximo rendimento de um motor térmico operando entre elas é o rendimento de uma máquina de Carnot dado pela expressão acima" ($\eta_R \equiv$ "referência reversível")

* Processo de Vaporização a pressão constante



Processo de vaporização a $P = cte$ a uma dada $T \Rightarrow$ calor absorvido para aumentar a proporção de vapor (Calor latente)

Liquefação $\Rightarrow$ processo inverso.

"Teorema de Clausius" (não é possível transferir este calor ciclicamente, sem executar trabalho)

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

$$\underbrace{\frac{Q_1}{T_1}}_{\text{absorvida}} + \underbrace{\left(-\frac{Q_2}{T_2}\right)}_{\text{cedida}} = 0$$

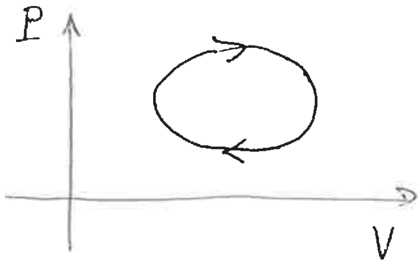
$Q_1 \equiv$ quantidade de calor absorvida

$Q_2 \equiv$ quantidade de calor cedida

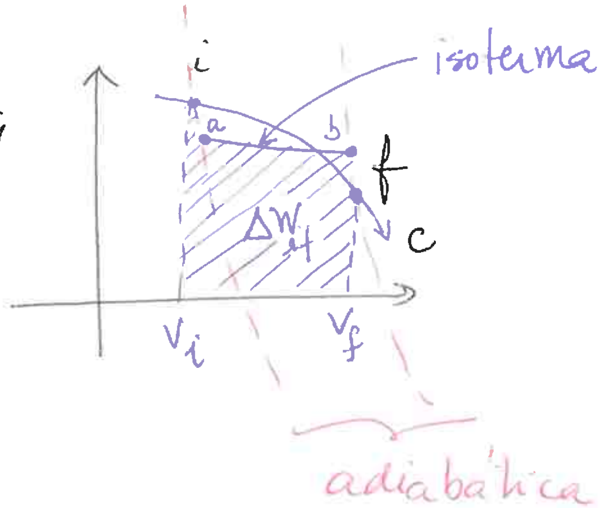
Q sempre representa a quantidade de calor fornecida ao sistema $\Rightarrow Q_2 = -Q_2 \Rightarrow$

$$\underbrace{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \boxed{\sum \frac{Q}{T} = 0}}_{\text{em um ciclo de Carnot reversível!}}$$

* Esse resultado vale para qualquer ciclo reversível.



divide em partes ⟹



$$\Delta W_{iabf} = \Delta W_{if}$$

$$\Delta\underbrace{(W_{ia} + W_{ab} + W_{bf})} = \Delta W_{if}$$

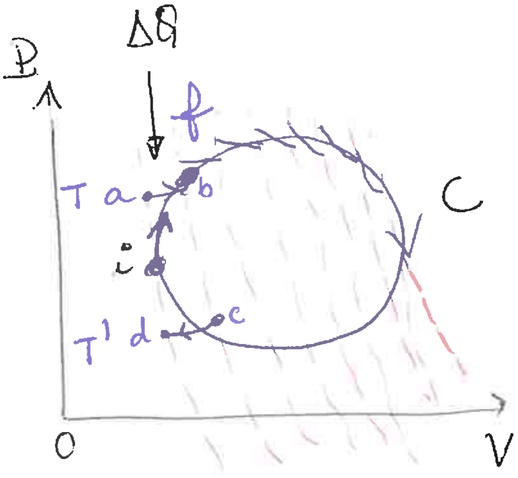
$\Delta U_{i\to f} = U_f - U_i$ é a mesma nos 2 caminhos

$$\Rightarrow \Delta Q_{iabf} = \Delta Q_{if}$$

$$\underbrace{\Delta Q_{i\to a}}_{\substack{\text{adiabática} \\ \Delta Q_{i\to a}=0}} + \Delta Q_{ab} + \underbrace{\Delta Q_{bf}}_{\substack{\text{adiabática} \\ \Delta Q_{b\to f}=0}} = \Delta Q_{if} \Rightarrow \boxed{\Delta Q_{a\to b} = \Delta Q_{i\to f}}$$

O calor transferido ao longo da isoterma ab é igual ao calor transferido de i para f.

* S descreve o ciclo C.
S' sistema auxiliar (máquina de Carnot) operando entre o reservatório térmico auxiliar à temperatura To e o sistema S.
To > T (todas as temperaturas de S ao longo de C)



T_0 superior a todas as temperaturas que S assume no ciclo C.

$\Delta Q = \Delta Q_{ab} = \Delta Q_{if} \Rightarrow$ para fornecer ΔQ a S, utilizamos a máquina de Carnot S' funcionando como motor térmico entre S como fonte fria $S \to T < T_0 \leftarrow S$

* Portanto $\dfrac{\Delta Q'}{T_0} = \dfrac{\Delta Q}{T}$

$-\Delta Q$ é a quantidade de calor "cedida" por S p/ S

* No trecho cd no sentido oposto, continua valendo o mesmo resultado, mas ΔQ e $\Delta Q'$ são negativos (<0) e a máquina de Carnot (S') funciona como refrigerador entre S como fonte fria e a fonte quente com temperatura T_0.

* Se aumentarmos o # de adiabáticas que recobrem $C \Rightarrow Q' = \sum \Delta Q' \Rightarrow \oint_C d'Q'$

$C \equiv$ integral ao longo do ciclo C.

$$\oint_c \frac{d'Q'}{T_0} = \oint_c \frac{d'Q}{T} \quad \left(\text{vindo de } \frac{\Delta Q'}{T_0} = \frac{\Delta Q}{T}\right)$$

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{removido} \\ \text{da fonte} \\ \text{quente}}}{Q'} = T_0 \oint_c \frac{d'Q}{T}$$

varia durante o ciclo

isotermas

* Para pequenos "pedacinhos" deste ciclo podemos dizer que T é a temperatura do sistema auxiliar S' durante a transferência a S da quantidade de calor $d'Q$.

S e S' voltam ao estado inicial

* Quando o ciclo se completa o efeito é remover a quantidade de calor Q' da fonte quente a temperatura T_0 e realizar uma quantidade de trabalho equivalente (área interna do ciclo C)

(K) É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

$$\underset{T_0 > T}{\Rightarrow} Q' \leq 0 \Rightarrow \oint_c \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

Tem que sair calor do sistema!!

* Se o ciclo $\underline{\underline{C}}$ é reversível, o mesmo raciocínio pode ser repetido com $\underline{\underline{C}}$ descrito em sentido inverso. $\Rightarrow d'Q = -d'Q$

$$-\oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

* Combinando as duas $\Rightarrow$ $\boxed{\oint_C \frac{d'Q}{T} = 0}$ reversível

(C) É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.
(entra e sai $\Rightarrow$ mas há trabalho!!)

* Para processos irreversíveis $\Rightarrow \oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0$

T é a temperatura do sistema auxiliar
S' durante a transferência de $d'Q$ a S.
A temperatura de S pode não ser bem definida. (perdas

* Para um processo reversível $\eta_R = 1 - \frac{Q_{2R}}{Q_{1R}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

* Para um processo irreversível $\eta_I = 1 - \frac{Q_{2I}}{Q_{1I}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

* Para a mesma quantidade de calor removida da fonte quente

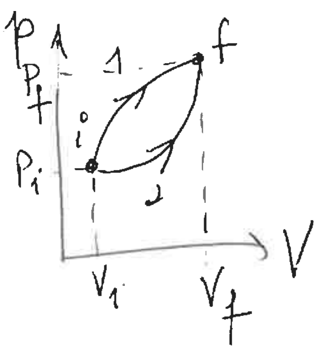
$$Q_{1I} = Q_{1R} \quad \text{mas} \quad W_I < W_R \Rightarrow Q_{2I} > Q_{2R}$$

* Como $\eta_I = 1 - \dfrac{Q_{2I}}{Q_{1I}} < 1 - \dfrac{T_2}{T_1} \Rightarrow \dfrac{Q_{2I}}{Q_{1I}} > \dfrac{T_2}{T_1}$

$\therefore \dfrac{Q_{2I}}{T_2} > \dfrac{Q_{1I}}{T_1}$ (mas Q_{2I} é cedido!)

$$\therefore -\frac{Q_{2I}}{T_2} > \frac{Q_{1I}}{T_1} \Rightarrow \underbrace{\frac{Q_{1I}}{T_1} + \frac{Q_{2I}}{T_2} < 0}_{\text{desigualdade de Clausius}}$$

* Nova função de estado (entropia ≡ transformação)



i e f ≡ dois estados de equilíbrio termodinâmico de S ⇒ só depende de T, então pode-se utilizar o caminho 1 ou 2

Processo reversível $\displaystyle\int_i^f \frac{d'Q_R}{T}$ (mesmo valor)

$$\int_{i\,(1)}^{f} \frac{d'Q_R}{T} + \int_{f\,(2)}^{i} \frac{d'Q_R}{T} = 0 \ ; \quad \int_{f\,(2)}^{i} \frac{d'Q_R}{T} = -\int_{i\,(2)}^{f} \frac{d'Q_R}{T}$$

$$\int_{i\,(1)}^{f} \frac{d'Q_R}{T} - \int_{i\,(2)}^{f} \frac{d'Q_R}{T} = 0 \Rightarrow \int_{i\,(1)}^{f} \frac{d'Q_R}{T} = \int_{i\,(2)}^{f} \frac{d'Q_R}{T}$$

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} \equiv$$ mesmo valor independente do caminho considerado (Processos reversíveis)

função de estado

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} = S_f - S_i \qquad \begin{cases} S \equiv \text{entropia} \\ [S] = \frac{J}{K} \end{cases}$$

$S = S(P,V)$; $S = S(P,T)$; $S = S(V,T)$

* Se a variação é infinitesimal:

$$\boxed{dS = \frac{d'Q_R}{T}}$$

Formulação diferencial da 2ª lei da termodinâmica.

* Para uma transformação reversível num fluido

$$dW_R = PdV \Rightarrow d'Q_R = dU + PdV$$

* Casos particulares e entropia de processos irreversíveis ⇒ um pouco mais para frente!!