Introdução

- A Segunda Lei da Termodinâmica se baseia no fato experimental de que

  o calor só flui espontaneamente do quente para o frio.

- Consequências da Segunda Lei:

  Limite para conversão de calor em trabalho: a eficiência de máquinas térmicas é limitada.

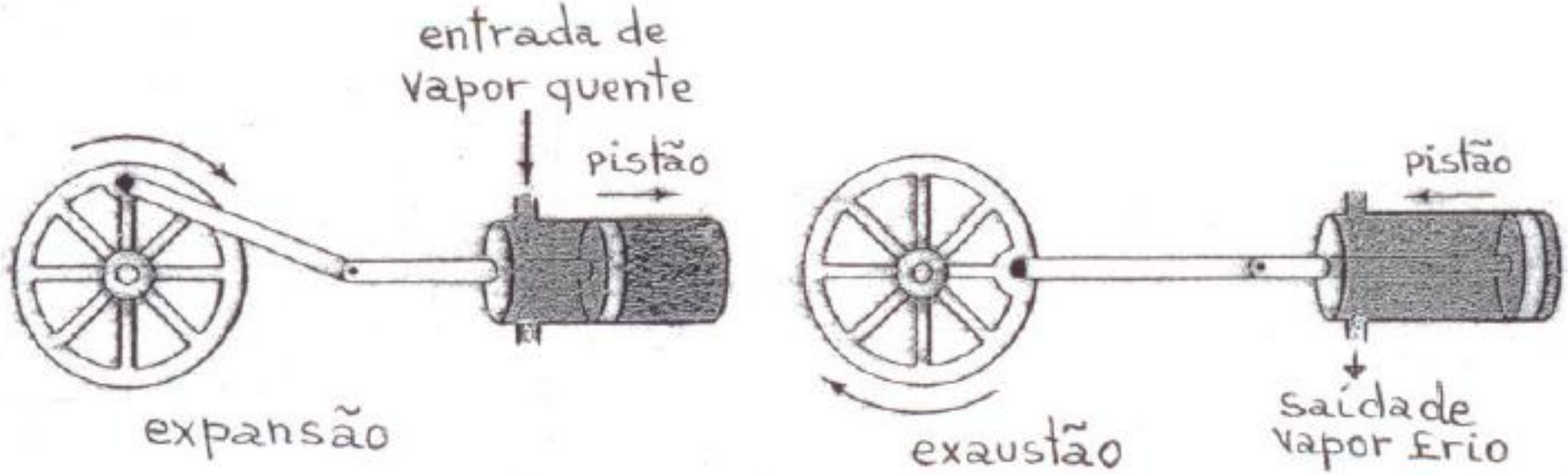
  Escala absoluta de temperatura: escala definida independentemente de qualquer termômetro.

  Entropia: uma nova função de estado que é a ponte entre a Termodinâmica e a Mecânica Estatística.

  Processos irreversíveis: é a única lei da física que estabelece uma direção para a flexa do tempo.

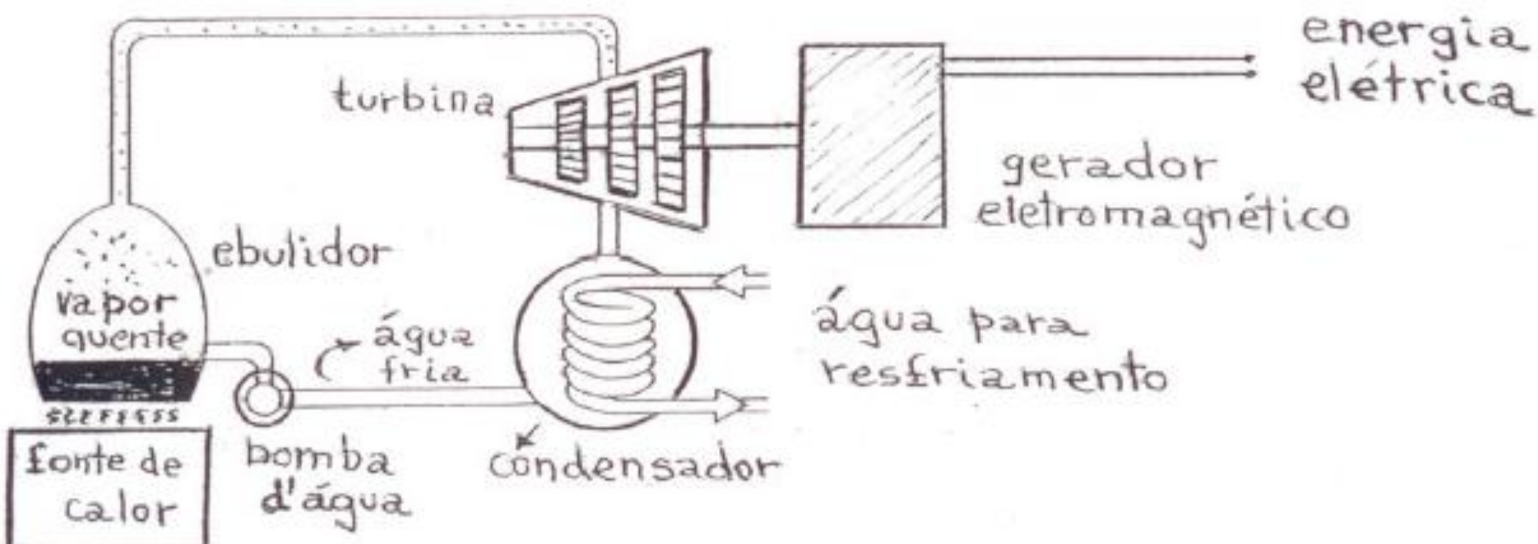
Máquinas Térmicas

- Exemplos de máquinas térmicas:
  - Máquina a vapor
  - Motor de combustão interna
  - Turbina a vapor
  - Turbina a gás (turbo-hélice)



Máquinas Térmicas

- Exemplos de máquinas térmicas:
  - Máquina a vapor
  - Motor de combustão interna
  - Turbina a vapor
  - Turbina a gás (turbo-hélice)

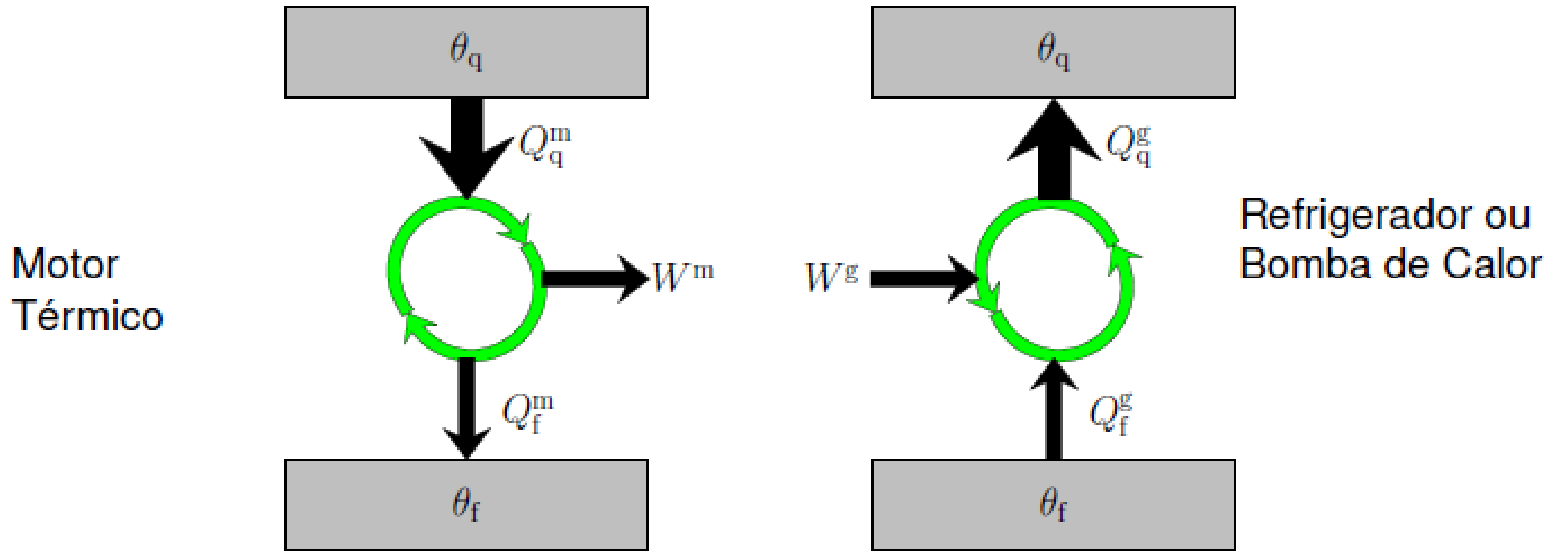


Máquinas Térmicas

- Motores térmicos:
  - Produzem trabalho útil a partir do calor extraído de uma *fonte quente*.
  - Parte da energia extraída da *fonte quente* é rejeitada como calor para uma *fonte fria*.
- Refrigeradores ou Bombas de Calor:
  - Transferem calor de uma *fonte fria* para uma *fonte quente* a custa de trabalho.
  - O calor transferido para a fonte quente é maior que o calor extraído da fonte fria.

Eficiência de Máquinas Térmicas

Máquinas Térmicas Cíclicas



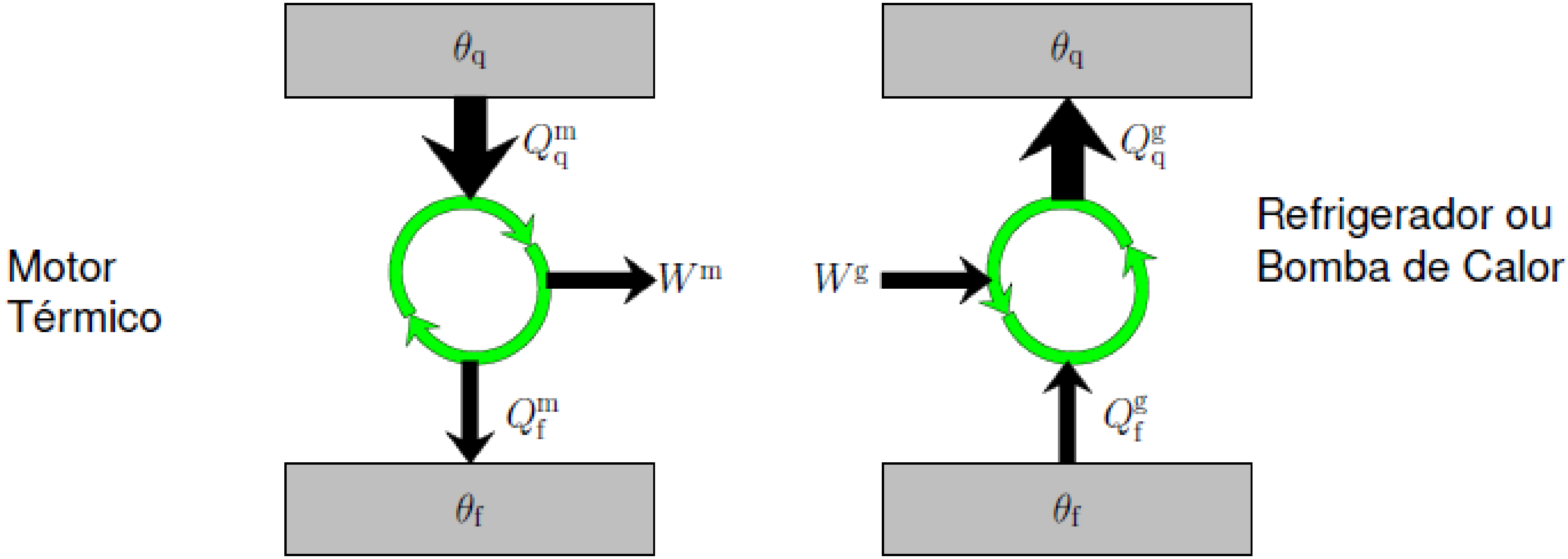
- Nas Máquinas Cíclicas, a **substância de trabalho** (gás, vapor, etc..) volta ao estado inicial depois de cada ciclo.
- A Primeira Lei aplicada à substância de trabalho resulta:

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = \Delta Q - W = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta Q = W},$$

onde ΔQ é o calor total **recebido pela** substância de trabalho no ciclo, e W o trabalho total **realizado pela** substância de trabalho no ciclo.

Eficiência de Máquinas Térmicas

Máquinas Térmicas Cíclicas



- No caso de um motor térmico:

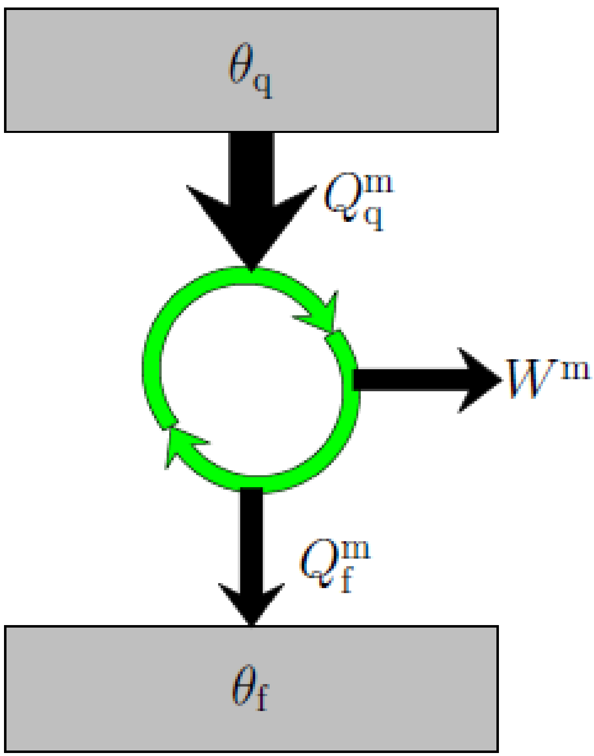
$$\Delta Q = Q_q^m - Q_f^m = W^m.$$

- No caso de um refrigerador ou bomba térmica:

$$\Delta Q = Q_f^g - Q_q^g = -W^g.$$

Eficiência de Máquinas Térmicas

Motor Térmico



- Eficiência $= \dfrac{\text{benefício}}{\text{custo}}$
- Motor térmico:

  benefício: trabalho total realizado
  custo: calor absorvido da fonte quente
  Rendimento: (éta)

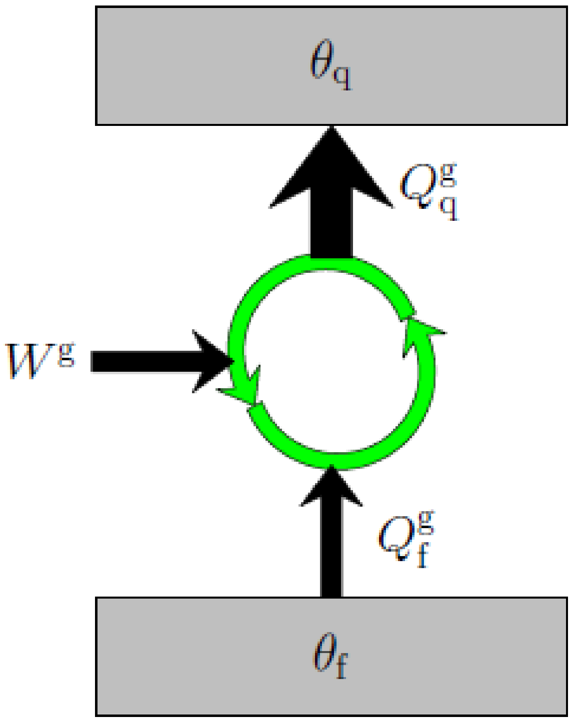
$$\boxed{\eta = \frac{W^m}{Q_q^m} = 1 - \frac{Q_f^m}{Q_q^m}}$$

- Exemplo:

http://fmt.if.usp.br/~bindilat/FisicaII/video.php?fname=motor

Eficiência de Máquinas Térmicas

Refrigerador/Bombas de Calor



- Refrigerador:

  benefício: calor absorvido da fonte fria
  custo: trabalho necessário

  Coeficiente de desempenho:

$$\mathrm{COD_R} = \frac{Q_f^g}{W^g} = \frac{Q_f^g}{Q_q^g - Q_f^g}$$

- Bomba de Calor:

  benefício: calor fornecido à fonte quente
  custo: trabalho necessário

  Coeficiente de desempenho:

$$\mathrm{COD_{BC}} = \frac{Q_q^g}{W^g} = \frac{Q_q^g}{Q_q - Q_f^g}$$

http://fmt.if.usp.br/~bindilat/FisicaII/video.php?fname=refrigerador

- Exemplo:

Segunda Lei da Termodinâmica

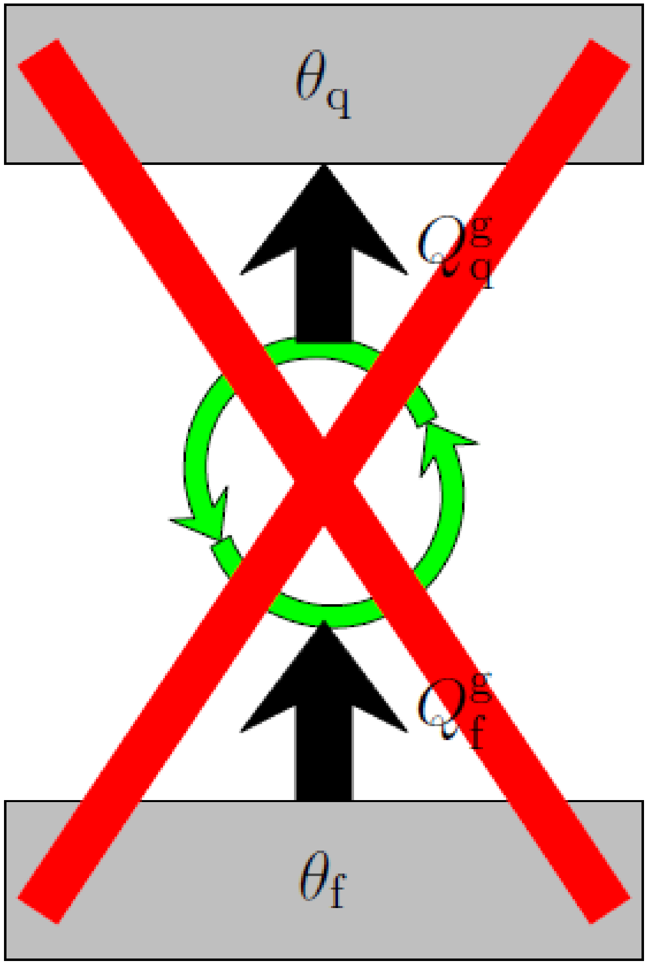
Sadi Carnot

- Em seu livro *Reflexões sobre a potência motriz do fogo* (1824) abordou, pela primeira vez de forma científica, o problema do rendimento das máquinas térmicas que já existiam há um século.
- Conceitos que introduziu:
    - Reservatório térmico,
    - Processos cíclicos,
    - Processos reversíveis,
    - Ciclo de máxima eficiência: ciclo de Carnot.
- Seu trabalho foi reformulado por Clausius e Kelvin, incorporando a lei da conservação da energia, criando a Termodinâmica.
- É considerado o fundador da Termodinâmica.

Nicolas Léonard Sadi Carnot
(1796-1832)

Segunda Lei da Termodinâmica

Enunciado de Clausius



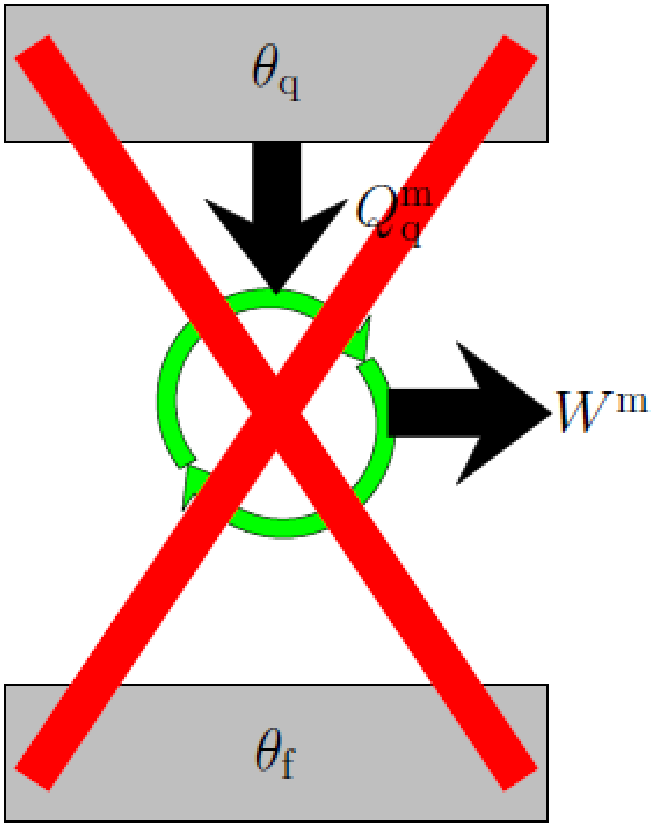
Um refrigerador "perfeito."

- Não viola a Primeira Lei se $Q_f^g = Q_q^g$.
- Mas o calor só flui espontaneamente do quente para o frio.
- É proibido!
- Enunciado de Clausius para Segunda Lei da Termodinâmica:

> *É **impossível** qualquer processo cujo **único resultado** seja a transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente.*

Segunda Lei da Termodinâmica

Enunciado de Kelvin-Planck



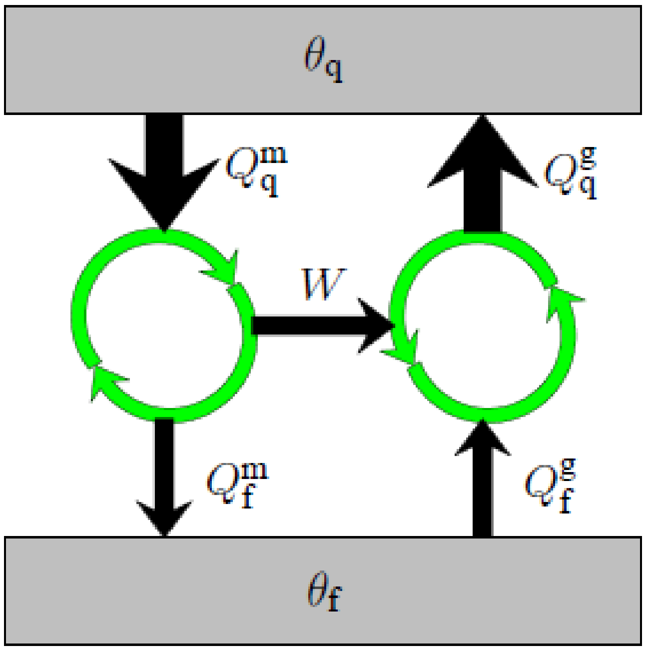
Um motor térmico "perfeito."

- Não viola a primeira lei se $W^m = Q_q^m$.
- Mas poderia ser usado para construir um refrigerador perfeito.
- É proibido!
- Enunciado de Kelvin-Planck para Segunda Lei da Termodinâmica:

> *É **impossível** qualquer processo cujo **único resultado** seja a transformação completa de calor em trabalho.*

Consequências da Segunda Lei

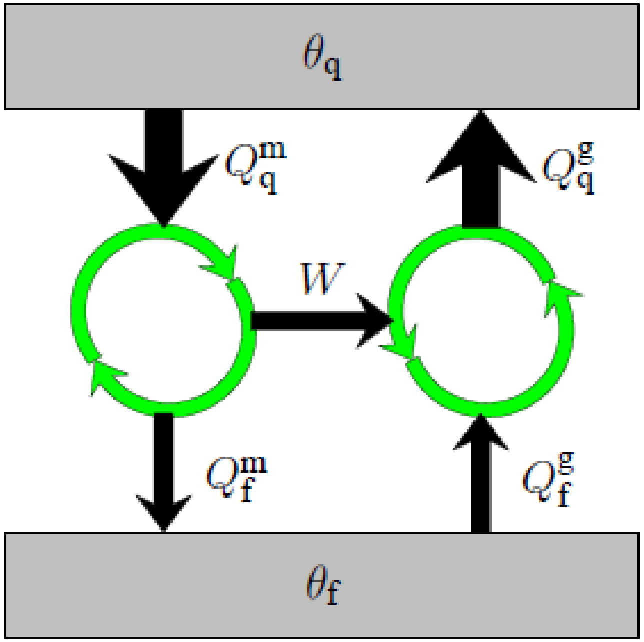
Limites à Eficiência de Máquinas Térmicas



- Combinação de um motor térmico (m) e um refrigerador (g) trabalhando entre os mesmos reservatórios térmicos, $\theta_\mathrm{q} > \theta_\mathrm{f}$, ajustados de forma que $W^\mathrm{m} = W^\mathrm{g}$ em cada ciclo.
- O único resultado da combinação é a transferência de uma quantidade de calor $Q_\mathrm{q}^\mathrm{g} - Q_\mathrm{q}^\mathrm{m} = Q_\mathrm{f}^\mathrm{g} - Q_\mathrm{f}^\mathrm{m}$ do reservatório frio para o reservatório quente.

Consequências da Segunda Lei

Limites à Eficiência de Máquinas Térmicas



- Como um refrigerador perfeito é impossível, esta quantidade deve ser negativa ou no máximo nula:

$$Q_q^g - Q_q^m = Q_f^g - Q_f^m \leq 0$$

- Assim, para qualquer combinação motor–refrigerador:

$$\frac{Q_q^g}{W} \leq \frac{Q_q^m}{W} \quad \text{e} \quad \frac{Q_f^g}{W} \leq \frac{Q_f^m}{W}$$

- ou

$$\boxed{\frac{W}{Q_q^g} \geq \frac{W}{Q_q^m}} \quad \text{e} \quad \boxed{\frac{W}{Q_f^g} \geq \frac{W}{Q_f^m}} \tag{1}$$

- Suponha duas máquinas, 1 e 2, que sejam **reversíveis**, ou seja, que possam funcionar como motor ou como refrigerador com o mesmo desempenho.
- Seus rendimentos como motores sendo

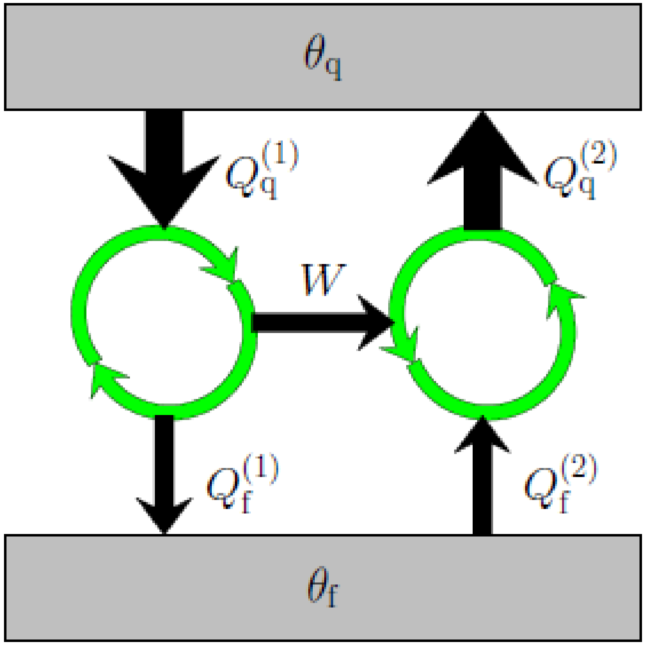
$$\eta_{\mathrm{r}}^{(1)} = \frac{W^{(1)}}{Q_{\mathrm{q}}^{(1)}} \quad \text{e} \quad \eta_{\mathrm{r}}^{(2)} = \frac{W^{(2)}}{Q_{\mathrm{q}}^{(2)}},$$

- suas eficiências como refrigeradores são

$$\mathrm{COD}_{\mathrm{r}}^{(1)} = \frac{Q_{\mathrm{f}}^{(1)}}{W^{(1)}} = \frac{1}{\eta_{\mathrm{r}}^{(1)}} - 1 \quad \text{e} \quad \mathrm{COD}_{\mathrm{r}}^{(2)} = \frac{Q_{\mathrm{f}}^{(2)}}{W^{2}} = \frac{1}{\eta_{\mathrm{r}}^{(2)}} - 1.$$

Consequências da Segunda Lei

Limites à Eficiência de Máquinas Térmicas



- Na combinação em que a máquina 1 funciona como motor e máquina 2 como refrigerador, a Segunda Lei, através da eq. (1), exige que:

$$\eta_r^{(2)} \geq \eta_r^{(1)} .$$

- Na combinação inversa, a Segunda Lei exige que:

$$\eta_r^{(1)} \geq \eta_r^{(2)} .$$

- Portanto:

$$\boxed{\eta_r^{(1)} = \eta_r^{(2)} = \eta_r \, .}$$

- Ou seja:
  1. *o rendimento de qualquer máquina cíclica reversível operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos é o mesmo.*
  2. Isto significa que *este rendimento é independente da substância de trabalho utilizada e é função unicamente das temperaturas θ_{q} e θ_{f} dos reservatórios.*
  3. Como veremos adiante, este rendimento das máquinas reversíveis, η_{r}, é o máximo possível.

- Retomemos o resultado geral da Eq. (1), válido para qualquer par motor-refrigerador operando entre os mesmos reservatórios térmicos:

$$\frac{W}{Q_{\mathrm{q}}^{\mathrm{g}}} \geq \frac{W}{Q_{\mathrm{q}}^{\mathrm{m}}} \quad \text{e} \quad \frac{W}{Q_{\mathrm{f}}^{\mathrm{g}}} \geq \frac{W}{Q_{\mathrm{f}}^{\mathrm{m}}}.$$

- Tomando o refrigerador como uma máquina reversível, $W/Q_{\mathrm{q}}^{\mathrm{g}} = \eta_{\mathrm{r}}$, e obtemos para o rendimento de qualquer motor térmico:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\mathrm{q}}^{\mathrm{m}}} \leq \eta_{\mathrm{r}}.$$

- Tomando o motor como uma máquina reversível, $W/Q_\mathrm{q}^\mathrm{m} = \eta_\mathrm{r}$, resultando para qualquer bomba de calor ou refrigerador:

$$W/Q_\mathrm{q}^\mathrm{g} \geq \eta_\mathrm{r} \quad \text{e} \quad W/Q_\mathrm{f} \geq \frac{\eta_\mathrm{r}}{1-\eta_\mathrm{r}}.$$

- Substituindo este resultado nas definições de eficiência, obtemos para qualquer dos dois casos:

$$\mathrm{COD} \leq \mathrm{COD}_\mathrm{r}.$$

- As eficiências das máquinas reversíveis são o limite superior para qualquer máquina térmica equivalente operando entre os mesmos reservatórios térmicos.

Consequências da Segunda Lei

Ciclo de Carnot

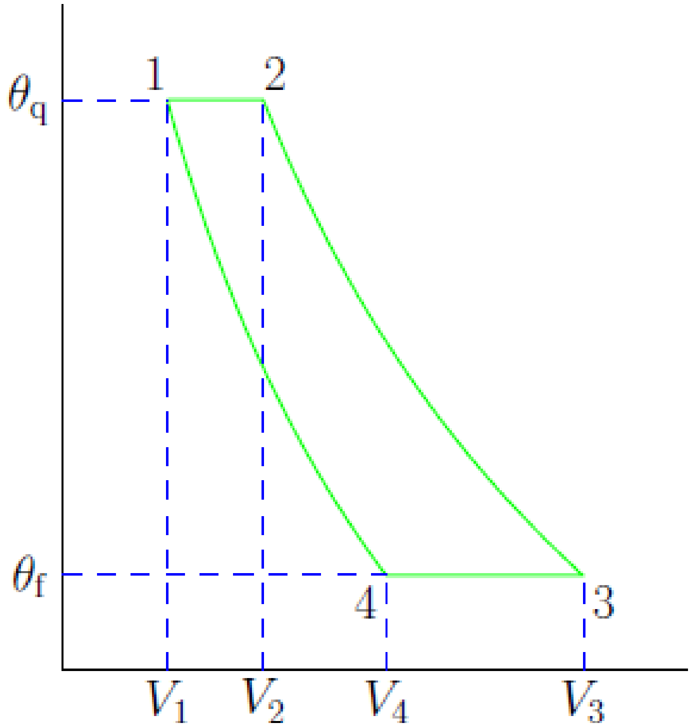
- Toda máquina térmica reversível operando entre dois reservatórios térmicos executa ciclo particular denominado ciclo de Carnot.
- Este ciclo decorre da necessidade de reversibilidade da máquina operando entre dois reservatórios térmicos, conforme a consequência 1, que demanda que todas as etapas do processo cíclico devem ser reversíveis.
- Qualquer processo termodinâmico reversível é necessariamente quasi-estático. Se envolver deslocamento mecânico, não pode haver atrito
- Para que as trocas de calor sejam reversíveis, elas devem se dar apenas com a substância de trabalho à mesma temperatura do reservatório térmico, ou seja, elas devem se processar **isotérmicamente**: à temperatura θ_{q} e à temperatura θ_{f}.
- Não pode haver troca de calor enquanto a temperatura da substância de trabalho está mudando de θ_{q} para θ_{f} ou vice-versa: portanto, as mudanças de temperatura devem se dar **adiabaticamente**.

Consequências da Segunda Lei

Ciclo de Carnot

http://fmt.if.usp.br/~bindilat/FisicaII/video.php?fname=mcarnot

Representação de um ciclo de Carnot para um fluido no diagrama θV.



- Os processos $1 \leftrightarrow 2$ e $3 \leftrightarrow 4$ são isotérmicos.
- Os processos $1 \leftrightarrow 4$ e $2 \leftrightarrow 3$ são adiabáticos.
- Para um motor, o ciclo é percorrido na sequência $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$.
- Para um refrigerador ou bomba de calor, na sequência $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 4$.

http://fmt.if.usp.br/~bindilat/FisicaII/video.php?fname=rcarnot

- A consequência 2 foi utilizada por Kelvin[1] para definir uma escala de temperatura absoluta, ou seja, independente de qualquer termômetro, a chamada **Escala Termodinâmica de Temperatura**.
- Como qualquer máquina de Carnot entre dois reservatórios tem o mesmo rendimento, $\eta_{\mathrm{r}} = \dfrac{W}{Q_{\mathrm{q}}^{\mathrm{r}}} = 1 - \dfrac{Q_{\mathrm{f}}^{\mathrm{r}}}{Q_{\mathrm{q}}^{\mathrm{r}}}$, implica que a razão entre os calores trocados nos dois reservatórios é função apenas das duas temperaturas.
- A razão entre as duas temperaturas absolutas é definida como a razão entre os calores trocados:
$$\frac{Q_{\mathrm{f}}^{\mathrm{r}}}{Q_{\mathrm{q}}^{\mathrm{r}}} = f(\theta_{\mathrm{q}},\theta_{\mathrm{f}}) \equiv \frac{T_{\mathrm{f}}}{T_{\mathrm{q}}}. \tag{2}$$
- Veremos, depois, que esta escala é completamente equivalente à escala de temperatura do gás ideal, usando o mesmo ponto fixo para sua definição.

Em termos da Escala Termodinâmica de Temperatura, a eficiência das máquinas de Carnot operando entre um reservatório quente a T_q e um reservatório frio a T_f se expressam como:

- Motor: $$\eta_\mathrm{r} = \frac{W}{Q_\mathrm{q}^\mathrm{r}} = 1 - \frac{Q_\mathrm{f}^\mathrm{r}}{Q_\mathrm{q}^\mathrm{r}} = 1 - \frac{T_\mathrm{f}}{T_\mathrm{q}}$$
- Refrigerador: $$\mathrm{COD}_\mathrm{r} = \frac{Q_\mathrm{f}^\mathrm{r}}{W} = \frac{Q_\mathrm{f}^\mathrm{r}}{Q_\mathrm{q}^\mathrm{r} - Q_\mathrm{f}^\mathrm{r}} = \frac{T_\mathrm{f}}{T_\mathrm{q} - T_\mathrm{f}}$$
- Bomba de Calor: $$\mathrm{COD}_\mathrm{r} = \frac{Q_\mathrm{q}^\mathrm{r}}{W} = \frac{Q_\mathrm{q}^\mathrm{r}}{Q_\mathrm{q}^\mathrm{r} - Q_\mathrm{f}^\mathrm{r}} = \frac{T_\mathrm{q}}{T_\mathrm{q} - T_\mathrm{f}}$$

- Por enquanto, vamos denotar como T^* a temperatura na Escala do Gás Ideal.
- Nesta escala, as equações de estado se escrevem:

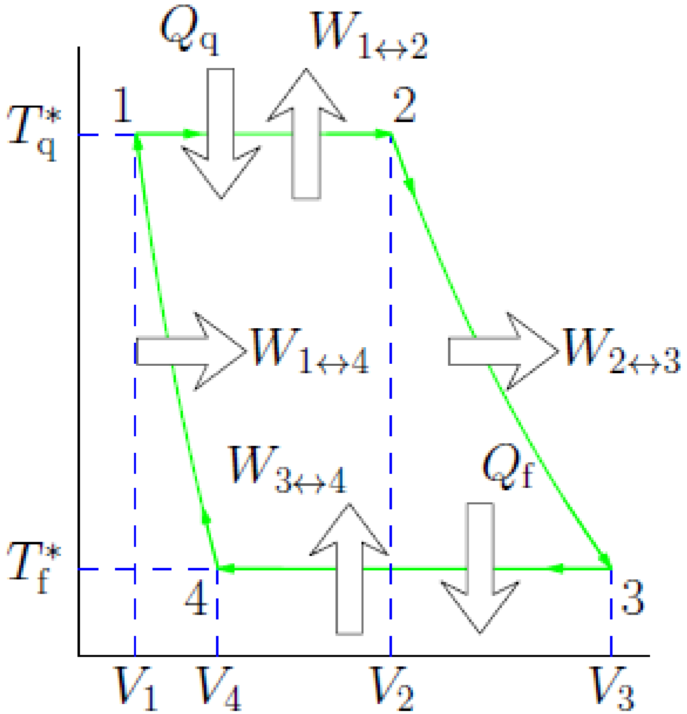
$$
\begin{aligned}
PV &= nRT^*, && (3)\\
\text{e} \quad U &= U(T^*), && (4)\\
\text{ou} \quad \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T^*} &= nc_V(T^*). && (5)
\end{aligned}
$$

- As equações (4) e (5) significam que a energia não depende do volume ou da pressão do gás, mas unicamente da sua temperatura.
- O particular gás ideal é identificado pela função $c_V(T^*)$.

O Ciclo de Carnot para um Gás Ideal

Diagrama T^*V

Representação do ciclo de Carnot para um motor cuja substância de trabalho é um gás ideal, no diagrama T^*V.



- Na expansão isotérmica $1 \rightarrow 2$ o gás recebe o calor Q_q do reservatório quente, à temperatura T^*_q e realiza um trabalho positivo $W_{1\leftrightarrow 2}$.
- Na expansão adiabática $2 \rightarrow 3$ o gás esfria de T^*_q a T^*_f e realiza um trabalho positivo $W_{2\leftrightarrow 3}$.
- Na compressão isotérmica $3 \rightarrow 4$ o gás rejeita o calor Q_f para o reservatório frio, à temperatura T^*_f e realiza um trabalho negativo $-W_{3\leftrightarrow 4}$.
- Na compressão adiabática $4 \rightarrow 1$ o gás aquece de T^*_f a T^*_q e realiza um trabalho negativo $-W_{1\leftrightarrow 4}$.

- Nas adiabáticas, $\Delta Q = 0$ e a Primeira Lei para o gás resulta

$$\Delta U = \Delta Q - W \Rightarrow W = -\Delta U.$$

- Assim:

$$\begin{aligned} & W_{2\leftrightarrow 3} = U_2 - U_3 = U(T^*_{\mathrm{q}}) - U(T^*_{\mathrm{f}}), \\ \text{e} \qquad & W_{1\leftrightarrow 4} = U_1 - U_4 = U(T^*_{\mathrm{q}}) - U(T^*_{\mathrm{f}}). \end{aligned}$$

- Ou seja

$$\boxed{W_{2\leftrightarrow 3} = W_{1\leftrightarrow 4} = \int_{T^*_{\mathrm{f}}}^{T^*_{\mathrm{q}}} n c_V(T^*) \mathrm{d}T^*.}$$

- Os valores dos trabalhos nas adiabáticas dependem das propriedades do gás, mas eles são idênticos e não contribuem para o trabalho total do ciclo.

Obs.: No caso em que c_V é constante entre as temperaturas T^*_{f} e T^*_{q} este trabalho é simplesmente $W_{2\leftrightarrow 3} = W_{1\leftrightarrow 4} = n c_V \left(T^*_{\mathrm{q}} - T^*_{\mathrm{f}}\right)$.

- Nas isotermas, $\Delta T = 0$ o que implica $\Delta U = 0$, porque U é função unicamente da temperatura. Assim, a Primeira Lei para o gás resulta

$$\Delta U = \Delta Q - W = 0 \Rightarrow \Delta Q = W,$$

- ou seja, o calor absorvido pelo gás é igual ao trabalho por ele realizado.
- Usando a equação de estado mecânica, o trabalho num processo isotérmico para um gás ideal à temperatura T^* é:

$$W = \int_{V_\mathrm{i}}^{V_\mathrm{f}} P \mathrm{d}V = \int_{V_\mathrm{i}}^{V_\mathrm{f}} \frac{nRT^*}{V} \mathrm{d}V = nRT^* \ln \left(V_\mathrm{f} / V_\mathrm{i} \right).$$

O Ciclo de Carnot para um Gás Ideal

Trabalho e Calor trocado nas isotermas

- Assim, para a isoterma a T_{q}^*:

$$\boxed{Q_{\mathrm{q}} = W_{1\leftrightarrow 2} = nRT_{\mathrm{q}}^* \ln\left(V_2/V_1\right),}$$

  e para a isoterma a T_{f}^*:

$$\boxed{Q_{\mathrm{f}} = W_{3\leftrightarrow 4} = nRT_{\mathrm{f}}^* \ln\left(V_3/V_4\right).}$$

- As razões de expansão nas duas isotermas não não independentes, porque elas fazem parte do ciclo de Carnot, ou seja, são ligadas pelas duas adiabáticas.

O Ciclo de Carnot para um Gás Ideal

Relação $T^* - V$ nas adiabáticas

- Usando a Primeira Lei, na forma diferencial, para as adiabáticas, onde $\mathrm{d}Q = 0$ temos: $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - P\mathrm{d}V = -P\mathrm{d}V$.
- Mas para o gás ideal $\mathrm{d}U = nc_V\,\mathrm{d}T^*$ e $PV = nRT^*$, assim:

$$P\mathrm{d}V = \frac{nRT^*}{V}\mathrm{d}V = -nc_V\,\mathrm{d}T^* \Rightarrow \frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{c_V}{R}\frac{\mathrm{d}T^*}{T^*},$$

  onde c_V é função unicamente de T^*.
- Integrando, obtemos:

$$\ln\left(V_\mathrm{f}/V_\mathrm{i}\right) = \int_{T_\mathrm{f}^*}^{T_\mathrm{i}^*} \frac{c_V}{R}\frac{\mathrm{d}T^*}{T^*} = f(T_\mathrm{i}^*, T_\mathrm{f}^*).$$

- Observamos que a razão de expansão, $V_\mathrm{f}/V_\mathrm{i}$, de uma transformação adiabática de qualquer gás ideal depende apenas das temperaturas extremas.

Obs.: No caso em que c_V é constante entre as temperaturas T_i^* e T_f^*: $f(T_\mathrm{i}^*, T_\mathrm{f}^*) = \frac{c_V}{R}\ln\left(T_\mathrm{i}^*/T_\mathrm{f}^*\right)$.

- Aplicando o resultado às adiabatas $1 \leftrightarrow 4$ e $2 \leftrightarrow 3$ do ciclo em questão, obtemos

$$\left.\begin{array}{l} \ln\left(V_4/V_1\right) = f(T_1^*, T_4^*) = f(T_\mathrm{q}^*, T_\mathrm{f}^*) \\ \ln\left(V_3/V_2\right) = f(T_2^*, T_3^*) = f(T_\mathrm{q}^*, T_\mathrm{f}^*) \end{array}\right\} \Rightarrow \underbrace{\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}}_{\text{adiabatas}} \Rightarrow \underbrace{\boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} = \alpha.}}_{\text{isotermas}}$$

- Levando para as expressões dos calores trocados nas isotermas, obtemos:

$$\left.\begin{array}{l} Q_\mathrm{q} = W_{1\leftrightarrow 2} = nRT_\mathrm{q}^* \ln\left(V_2/V_1\right) = nRT_\mathrm{q}^* \ln\left(\alpha\right) \\ Q_\mathrm{f} = W_{3\leftrightarrow 4} = nRT_\mathrm{f}^* \ln\left(V_3/V_4\right) = nRT_\mathrm{f}^* \ln\left(\alpha\right) \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_\mathrm{f}}{Q_\mathrm{q}} = \frac{T_\mathrm{f}^*}{T_\mathrm{q}^*}.}$$

- Completando, podemos escrever o trabalho líquido realizado pelo gás no ciclo

$$W = W_{1\leftrightarrow 2} - W_{3\leftrightarrow 4} = Q_\mathrm{q} - Q_\mathrm{f} = nR\left(T_\mathrm{q}^* - T_\mathrm{f}^*\right) \ln\left(\alpha\right)$$

- e computar o rendimento:

$$\eta_\mathrm{r} = \frac{W}{Q_\mathrm{q}} = 1 - \frac{Q_\mathrm{f}}{Q_\mathrm{q}} = 1 - \frac{T_\mathrm{f}^*}{T_\mathrm{q}^*}.$$

O Ciclo de Carnot para um Gás Ideal

Equivalência entre as Escala do Gás Ideal e a Escala Termodinâmica de Temperatura

- Assim, para um ciclo de Carnot com um gás ideal como substância de trabalho:

$$\frac{Q_\mathrm{f}}{Q_\mathrm{q}} = \frac{T^*_\mathrm{f}}{T^*_\mathrm{q}} = \frac{T_\mathrm{f}}{T_\mathrm{q}},$$

- porque, segundo a definição (2), $Q_\mathrm{f}/Q_\mathrm{q}$ para um ciclo de Carnot é a razão entre as temperaturas termodinâmicas dos dois reservatórios $T_\mathrm{f}/T_\mathrm{q}$.
- Ou seja, se adotarmos o mesmo ponto fixo de definição, podemos tomar

$$\boxed{T^* = T.}$$

- Verificamos que a Escala de Temperatura do Gás Ideal é completamente equivalente à Escala Termodinâmica de Temperatura.
- Assim, termômetros baseados em propriedades de um gás ideal medem a temperatura termodinâmica e se constituem em termômetros primários.

Referências I

[1] THOMSON, W.
A escala termométrica absoluta baseada na teoria da potência motriz de Carnot e calculada a partir das observações de Regnault.
Rev. Bras. Ensino Fís., v. 29, p. 487–490, 2007.
22