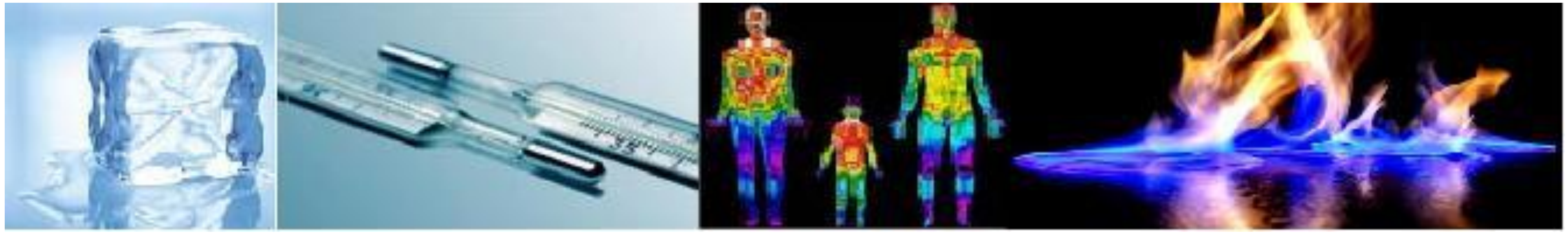
Física 2 – Ciências Moleculares



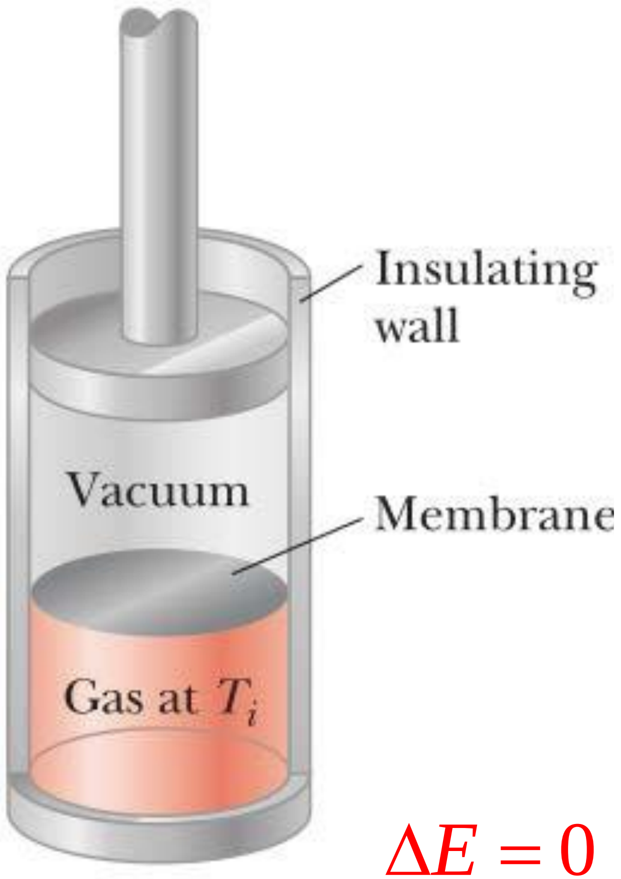
Caetano R. Miranda

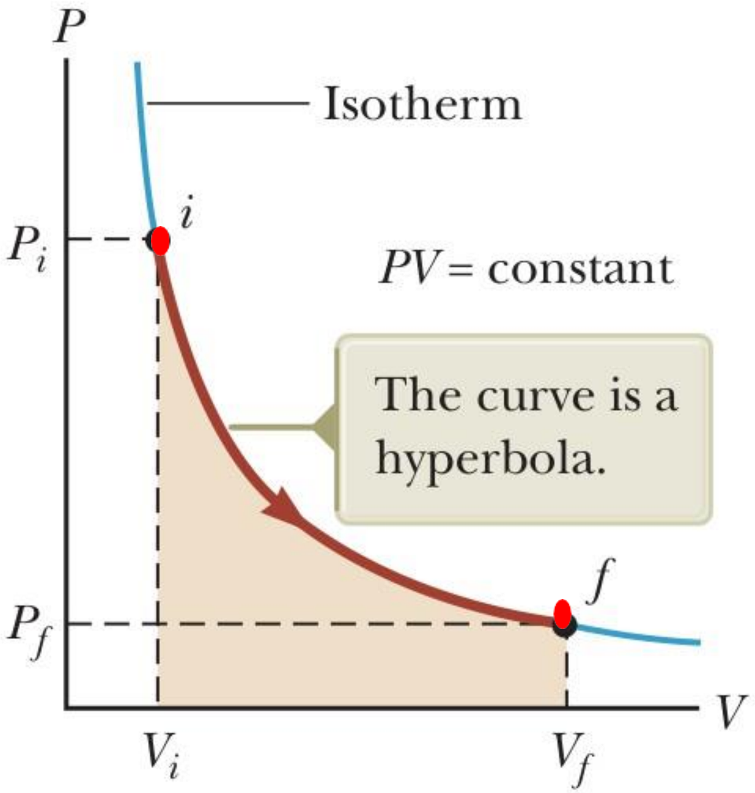
crmiranda@usp.br

AULA 36 – 20/06/2024

Processos reversíveis e irreversíveis

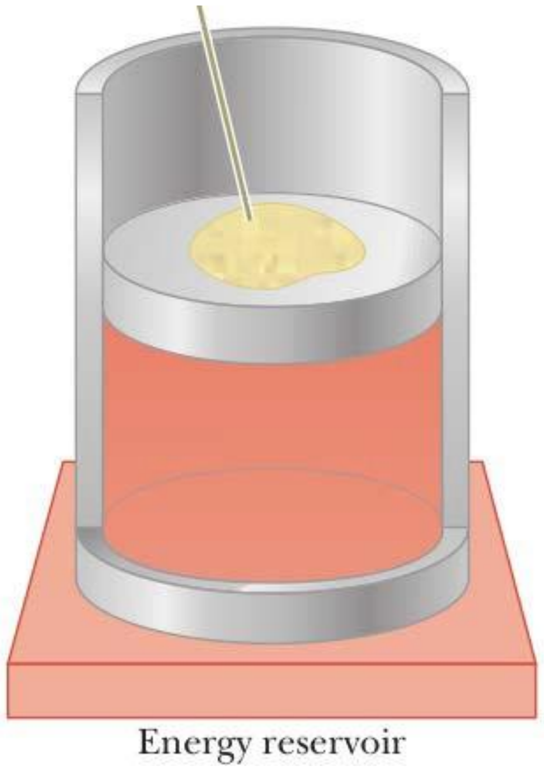
Expansão livre adiabático





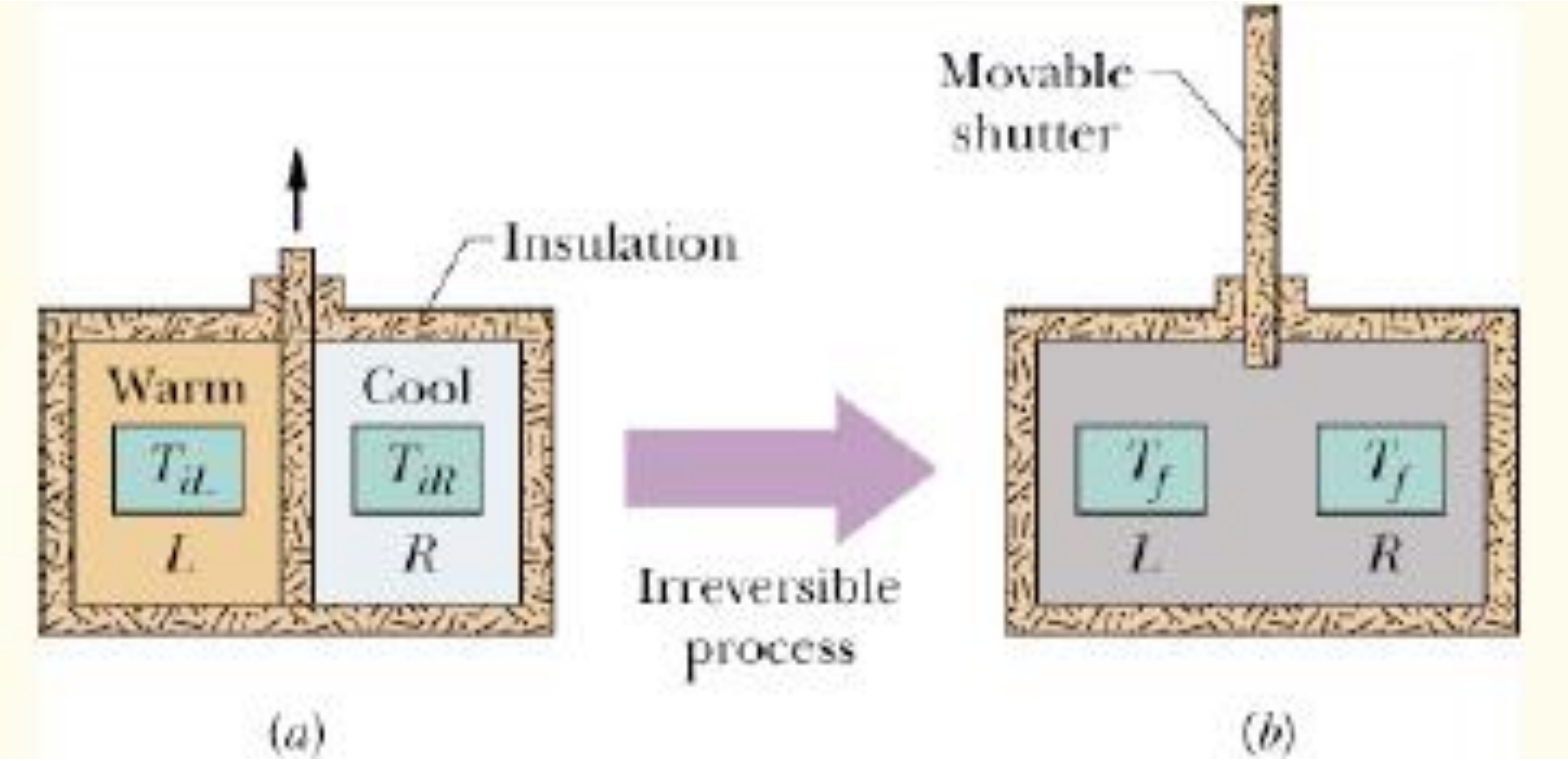
$$\Delta E = 0$$

Isotérmico

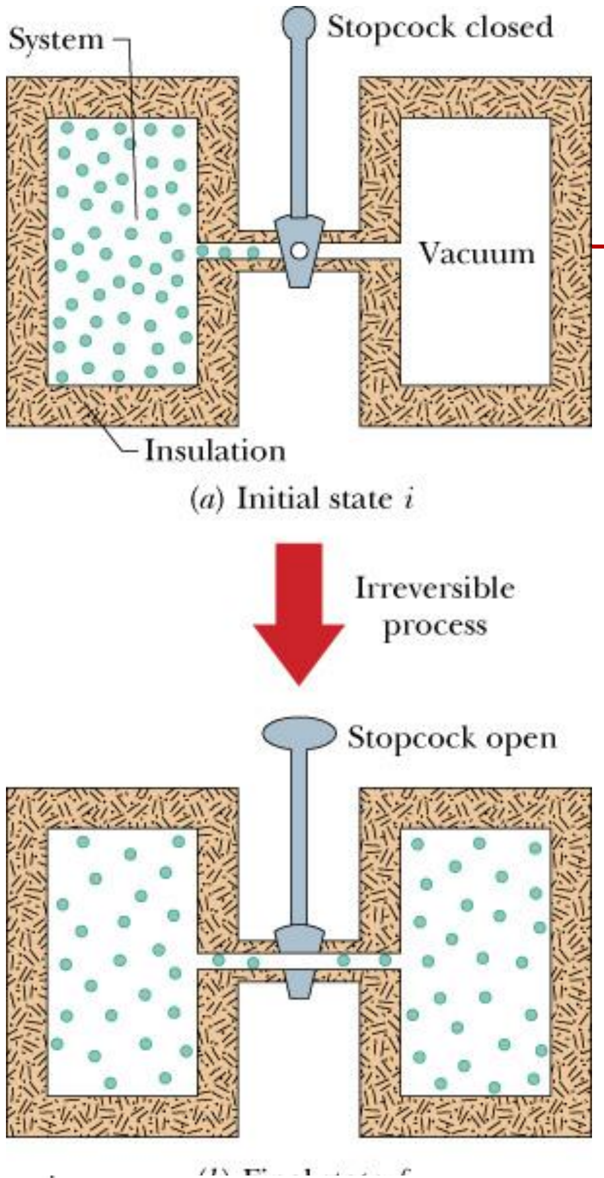


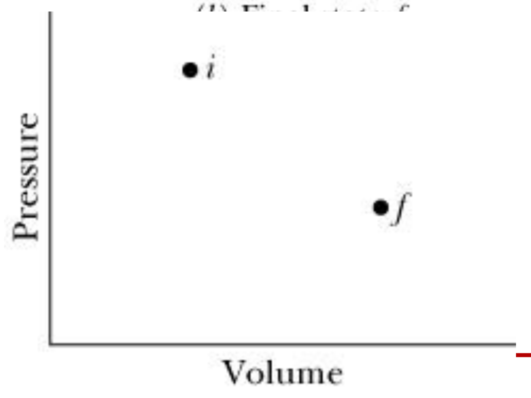
$$\Delta E = Q + W = 0$$

Exemplos



Movable
shutter
Insulation
Warm
Cool
T_{iL}
T_{iR}
L
R
Irreversible
process
T_f
T_f
L
R
(a)
(b)





Variação da entropia

Considere uma expansão livre de um gás mostrado na figura. Os gás está confinado no recipiente da esquerda, quando a válvula é aberta, o gás se expande para e ocupa também o recipiente da direita.

Processo irreversível **→** ***as moléculas do gás "jamais" voltam a ocupar apenas o lado esquerdo do recipiente.***

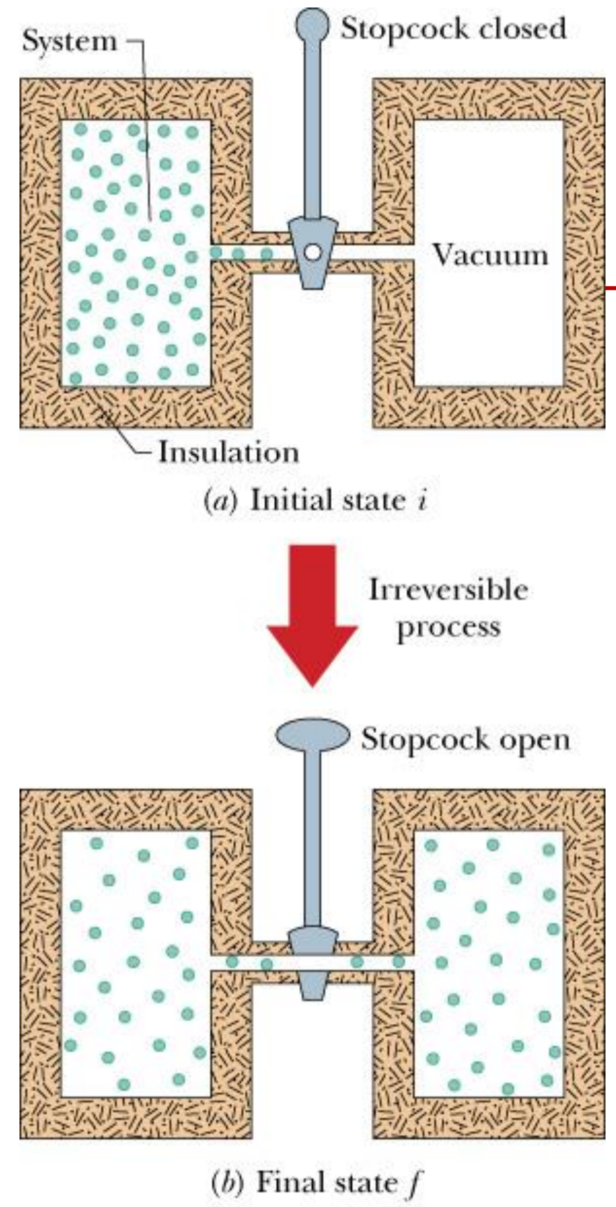
Os estados inicial (p_i, V_i) e final (p_f, V_f) são mostrado no diagrama P-V abaixo.

Embora os estados inicial e final são bem definidos, nós não temos estados de equilíbrio entre (p_i, V_i) e (p_f, V_f)

Durante a expansão livre a temperatura não varia, i.e.

$$T_i = T_f$$

Vimos que pressão, volume, temperatura e energia são propriedades de estado (dependem apenas do estado do gás e não da forma como ele chegou a esse estado.)



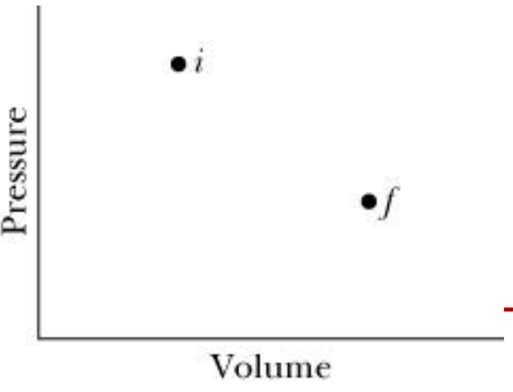
Agora vamos supor que o gás possua mais uma propriedade de estado: a entropia.

Definimos a variação de entropia $S_f - S_i$ do sistema durante um processo que leva o sistema de um estado inicial i para um estado final f como sendo:

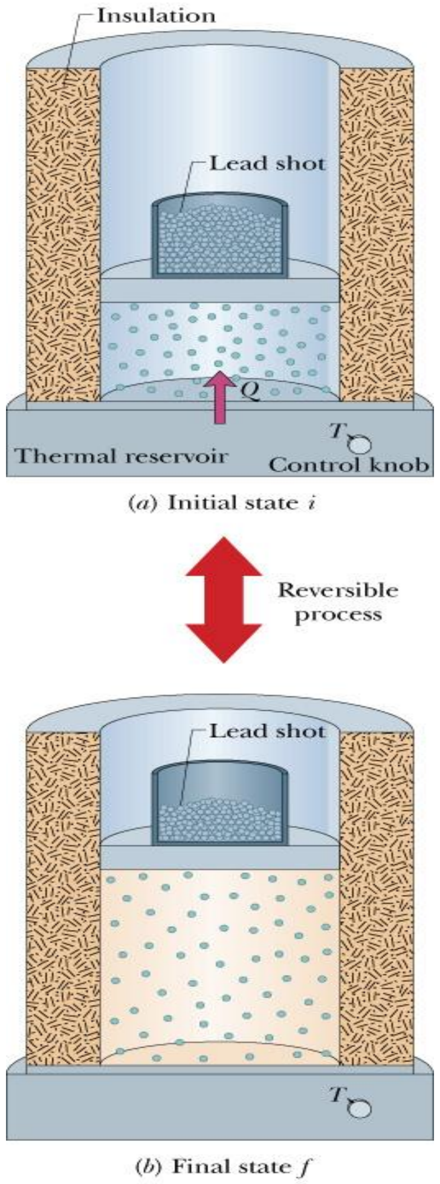
$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

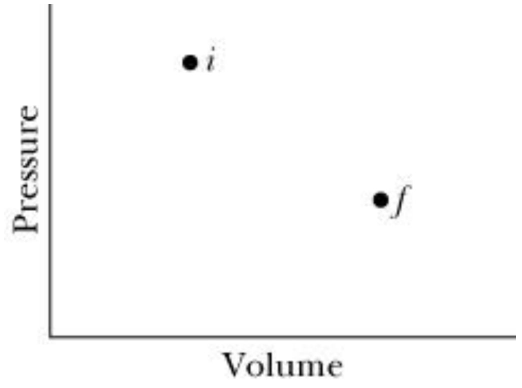
Unidades no SI da entropia: J/K

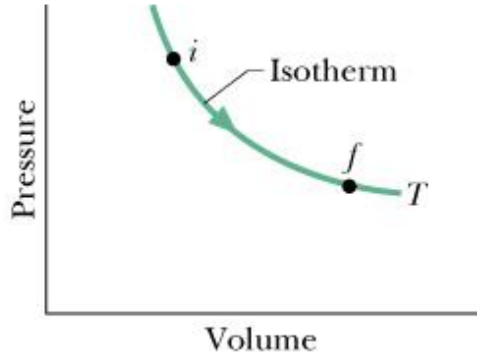
Mas temos um problema, para calcular a integral acima para uma expansão livre, não sabemos como Q depende de T durante o processo.



Mas se a entropia é de fato uma propriedade de estado, $S_f - S_i$ só vai depender somente dos estados i e f.





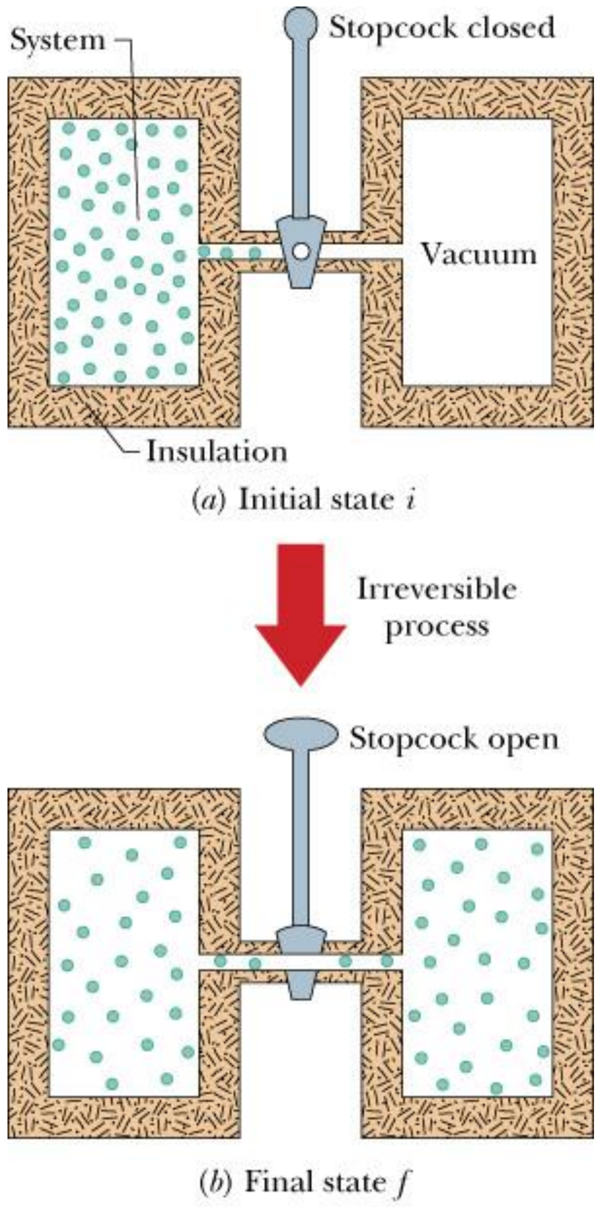


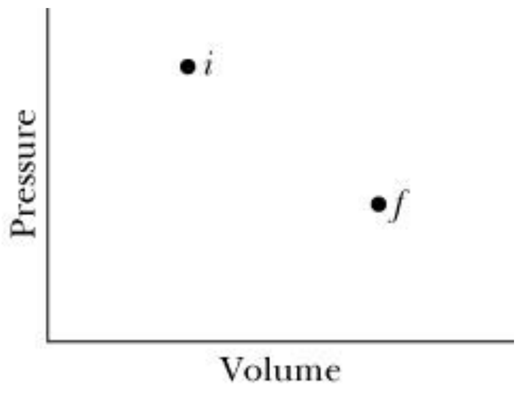
Sabemos que em uma expansão livre $T_i = T_f$. Assim os pontos i e f devem estar sobre um isoterma.

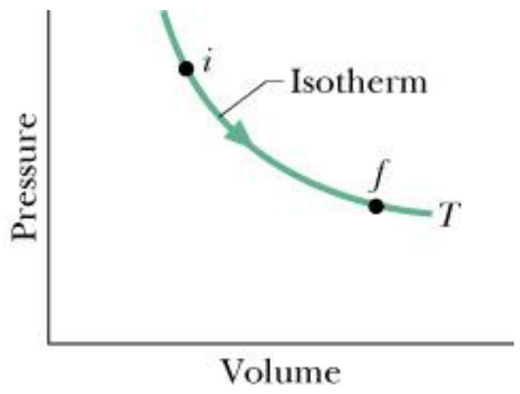
Nós então trocamos conveniente a expansão livre por um processo de expansão isotérmica (reversível) que conecte os estados (p_i, V_i) e (p_f, V_f)

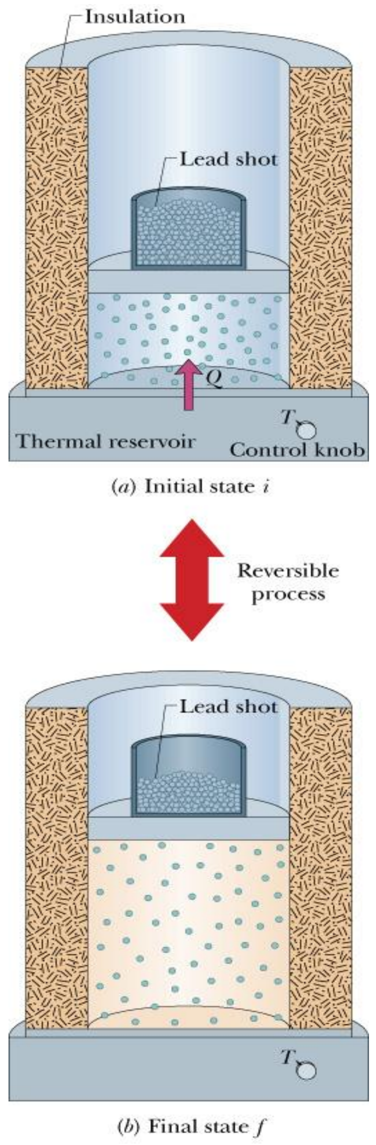
Motivo: Mais fácil de calcular!!

Cuidado!









A expansão isotérmica reversível é fisicamente bem diferente da ***expansão livre irreversível***. Entretanto, os dois processos possuem o mesmo estado inicial i e o mesmo estado final f e, ***portanto, a variação da entropia é a mesma nos dois casos.***

- Vamos, então aplicar a equação

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

à uma expansão . Colocamos a temperatura T (constante) para fora da integral e como $\int dQ = Q$ temos

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T} \qquad \text{(change in entropy, isothermal process).} \qquad (20\text{-}2)$$

Note que: para manter a temperatura T constante do gás. Uma quantidade de calor Q deve ser transferida da fonte de calor para o gás. Portanto $Q > 0$ (positivo). Assim ***a entropia do gás aumenta durante o processo isotérmico e durante a expansão livre***

$$S_f > S_i$$

Para determinar a variação de entropia em um processo irreversível que ocorre em um sistema fechado substituímos esse processo por qualquer outro processo reversível que ligue os mesmos estados inicial e final e calculamos a variação de entropia para esse processo reversível usando a equação

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Quando a variação de temperatura ΔT de um sistema é pequena em relação à temperatura (em Kelvins) antes e depois do processo, a variação de entropia é dada aproximadamente por

$$\Delta S = S_f - S_i \approx \frac{Q}{T_{\text{avg}}}, \tag{20-3}$$

Onde $T_{avg} = T_{méd}$ é a temperatura média do sistema em kelvins durante o processo.

Perpetuum mobile (tipo 2)

Seria possível construir uma máquina que resfriando os corpos vizinhos, transforma o calor do ambiente, em trabalho ?

Segunda Lei: Não !!!

Por que não ?

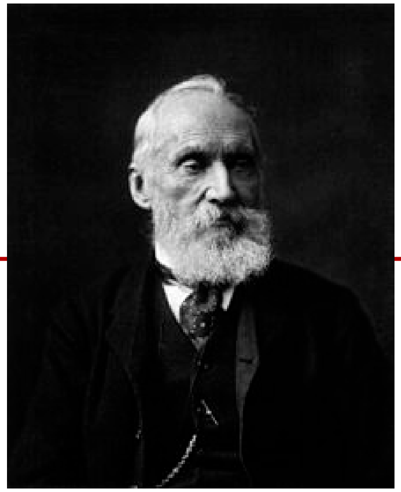
Segunda Lei da Termodinâmica

De forma um pouco mais detalhada:

Segunda Lei da Termodinâmica

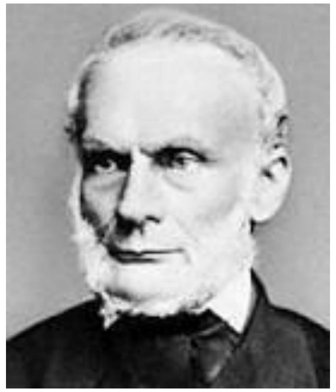
Não existe qualquer ciclo termodinâmico que tenha como único efeito a retirada de certa quantidade de calor de um reservatório e a realização de uma quantidade igual de trabalho.

Sadi Carnot (1796-1832)

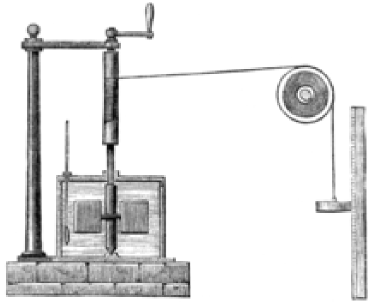


William Thomson (1824-1907)

~1760 **Revolução Industrial** ~1830



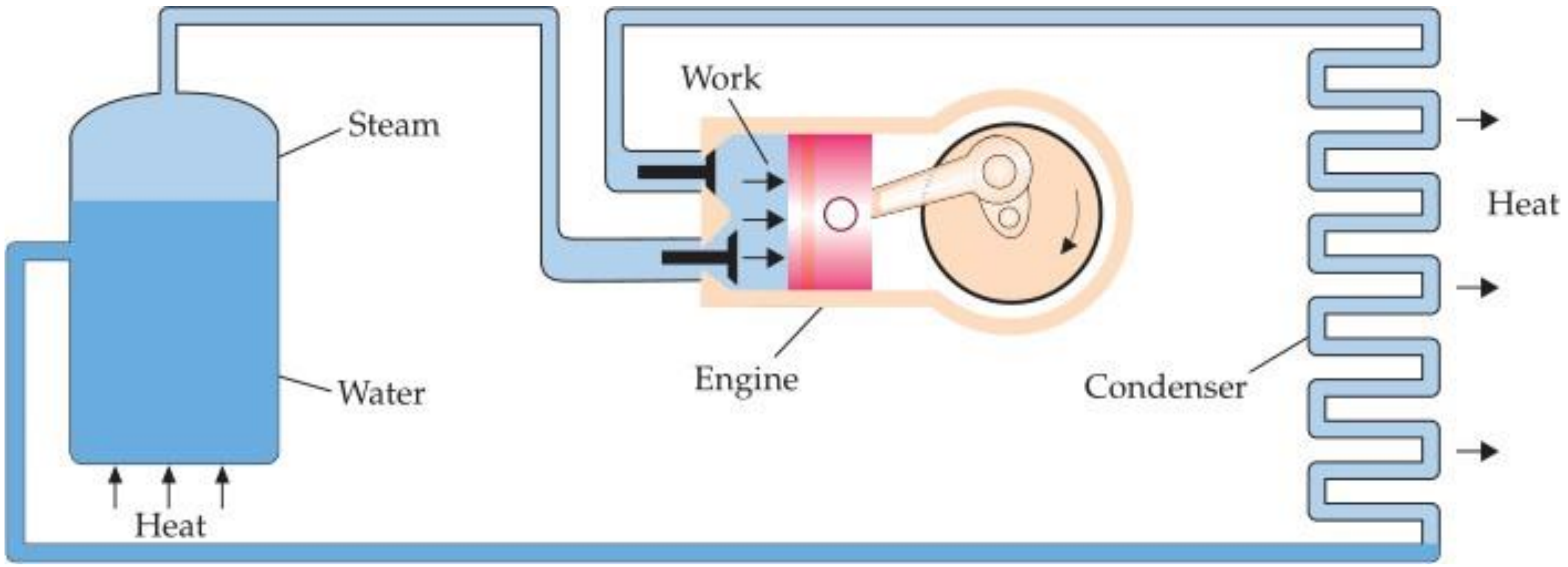
Rudolf Clausius (1822-1888)



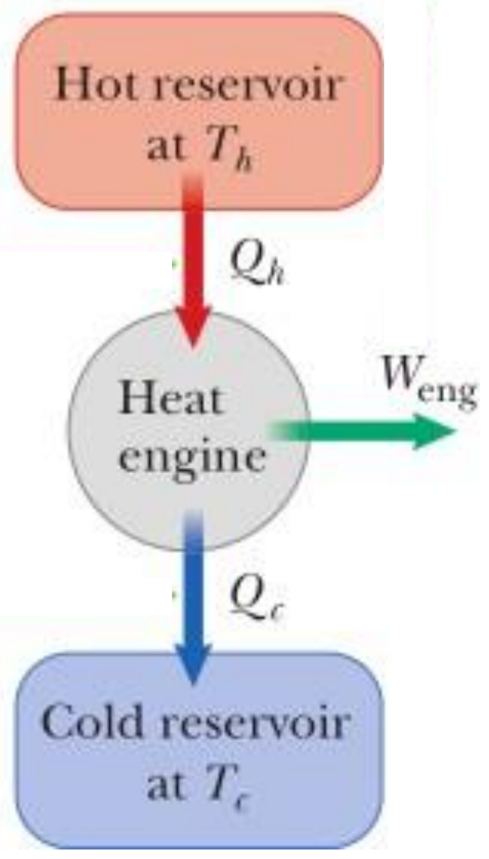
1845

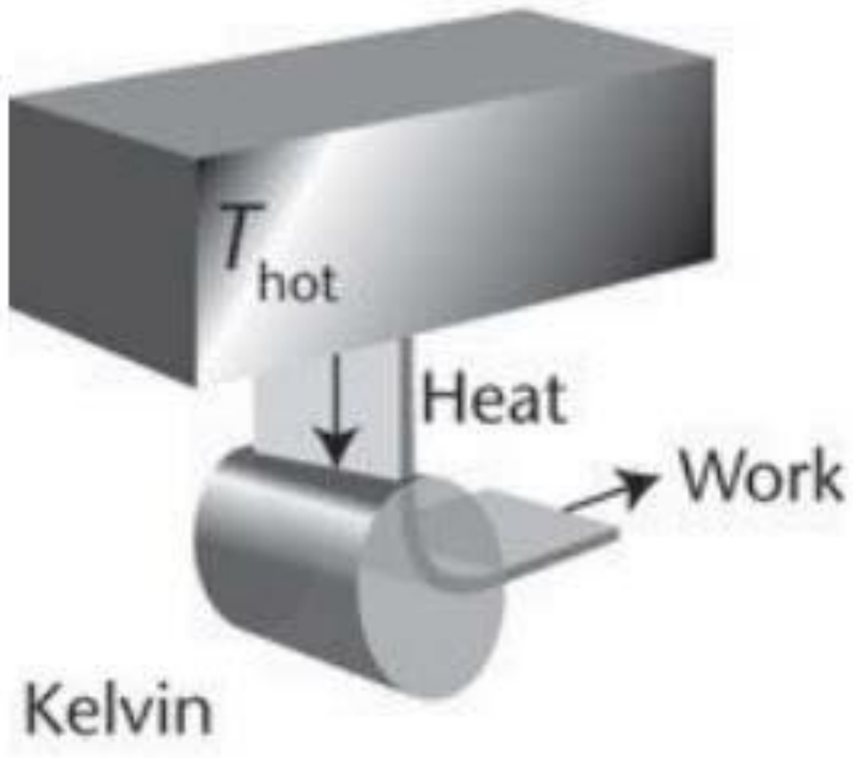
Esquema básico de uma Máquina Térmica

Uma maquina térmica é um dispositivo cíclico, cuja finalidade é a conversão da maior quantidade de calor, na maior quantidade de trabalho possível



Enunciado de Kelvin

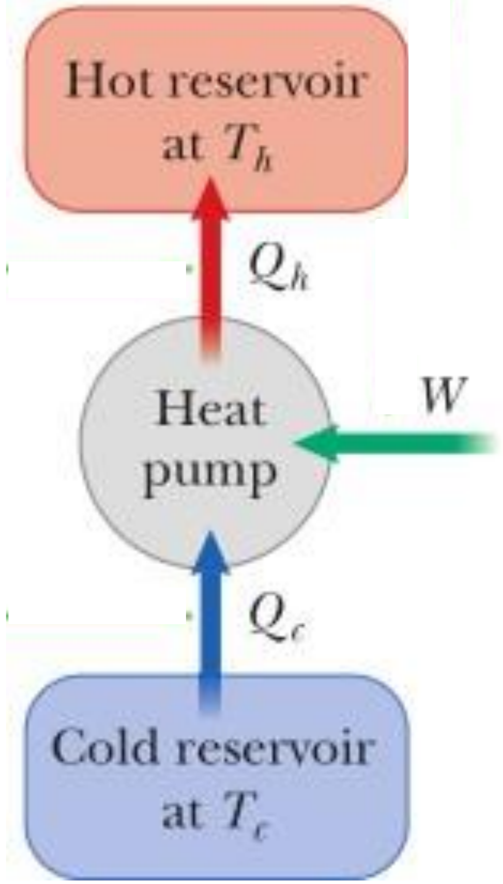


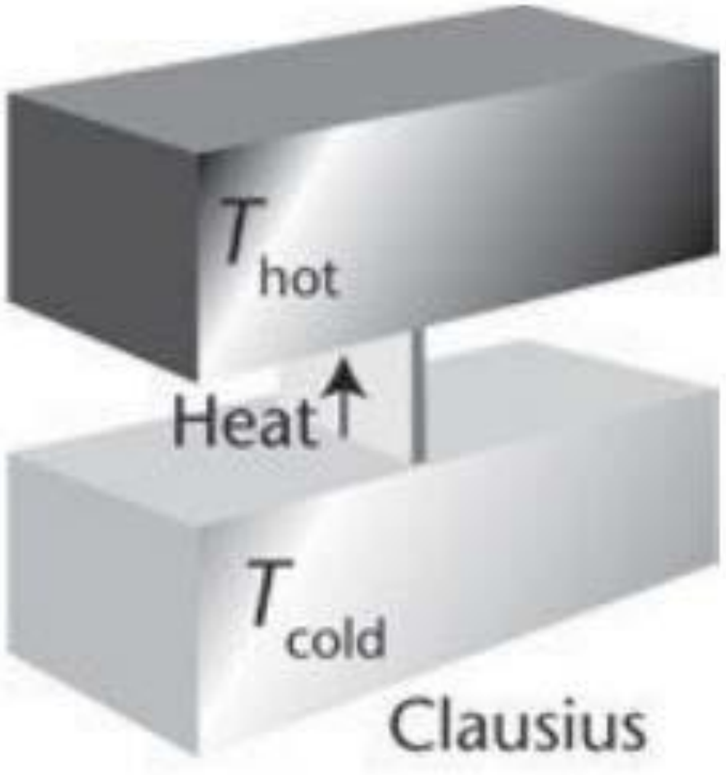


"Nenhum sistema pode absorver o calor a partir de um único reservatório e convertê-lo inteiramente em trabalho." - Kelvin

(como se a Natureza cobra-se uma comissão para converter calor em trabalho)

Enunciado de Clausius



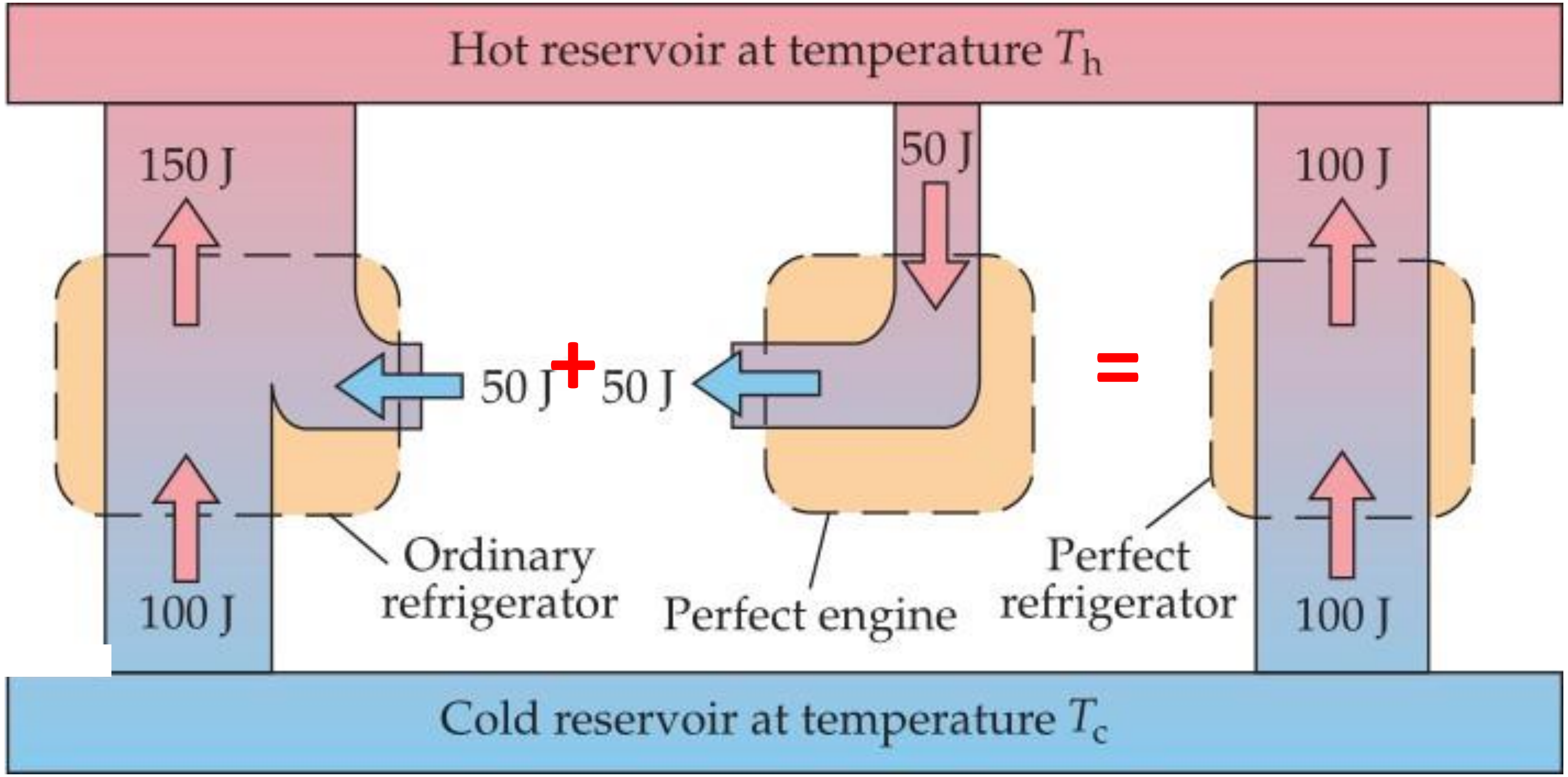


"Um processo cujo único objetivo é absorver o calor de um reservatório frio e liberar a mesma quantidade de calor para um reservatório quente é impossível." - Clausius

(processo espontâneo refere-se à tendência da mudança, e a Natureza não é simétrica)

Equivalência dos enunciados

O enunciado de Kelvin e Clausius parecem diferentes mas são equivalentes.



Máquina térmica:

Uma máquina térmica é um dispositivo que extrai energia do ambiente na forma de calor e realiza trabalho útil. Toda máquina térmica utiliza ***uma substância de trabalho.***

Por exemplo: nas máquinas a vapor a substância é a água. Nos motores de automóvel a substância de trabalho é a mistura de gasolina e ar.

Para que a máquina realize trabalho de forma contínua, ela opera em **ciclos** → passa por uma série de processos termodinâmicos que se repetem de tempos em tempos.

Na prática, vamos geralmente analisar as chamada ***máquinas ideais***, cuja substância de trabalho é um gás ideal.

todos os processos são ***reversíveis*** e as transferências de energia são realizadas ***sem perdas*** causadas por efeitos como o atrito e a turbulência.

Máquinas térmicas

Vamos analisar as chamadas máquinas ideais:

→ substância de trabalho é um gás ideal;

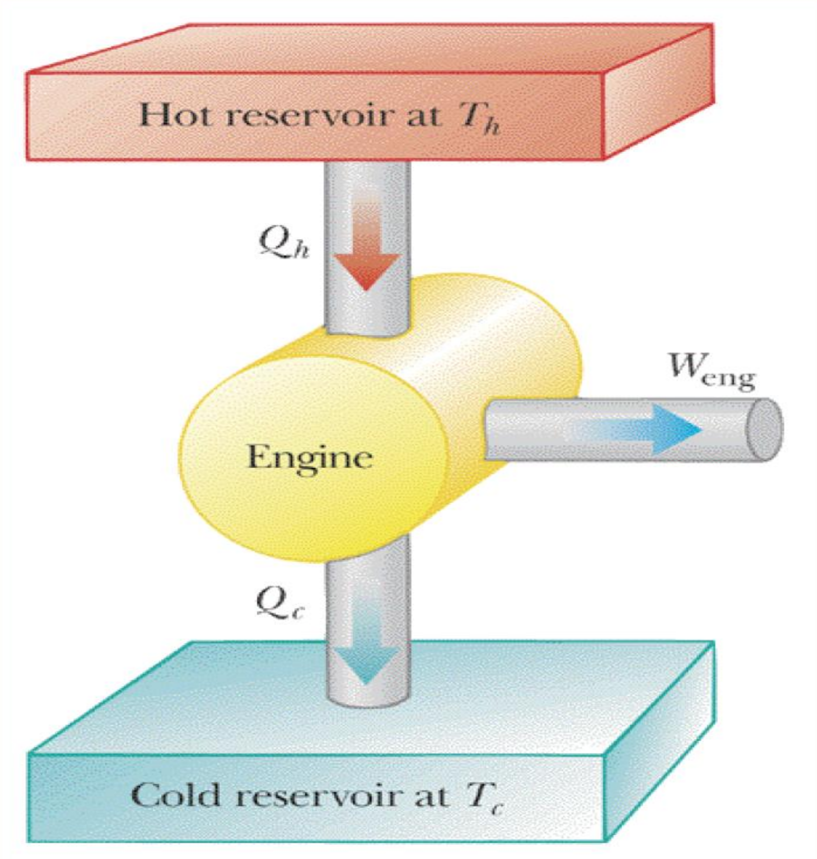
→ todos os processos termodinâmicos são reversíveis;

→ transferências de energia são realizadas sem perdas (causadas por efeitos como o atrito e a turbulência);

→ transformam energia extraída na forma de calor de reservatórios térmicos em trabalho mecânico.

Máquinas térmicas

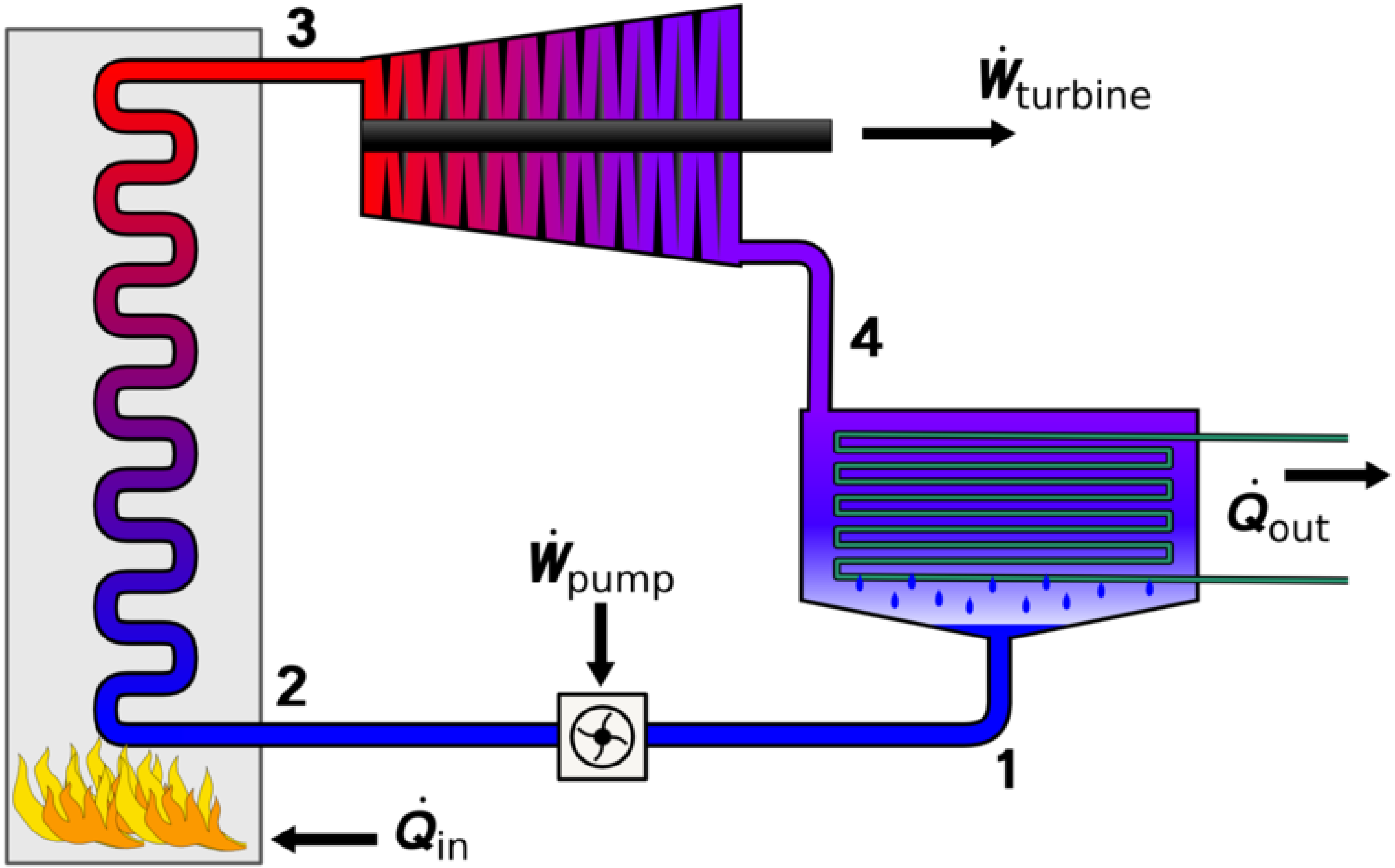
- Realizam Trabalho (extraindo energia do ambiente);
- Sofrem Processos Cíclicos.



$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - W \\ \Delta E &= 0 \\ Q &= W_{maq} \\ Q &= Q_i - Q_f \end{aligned}$$

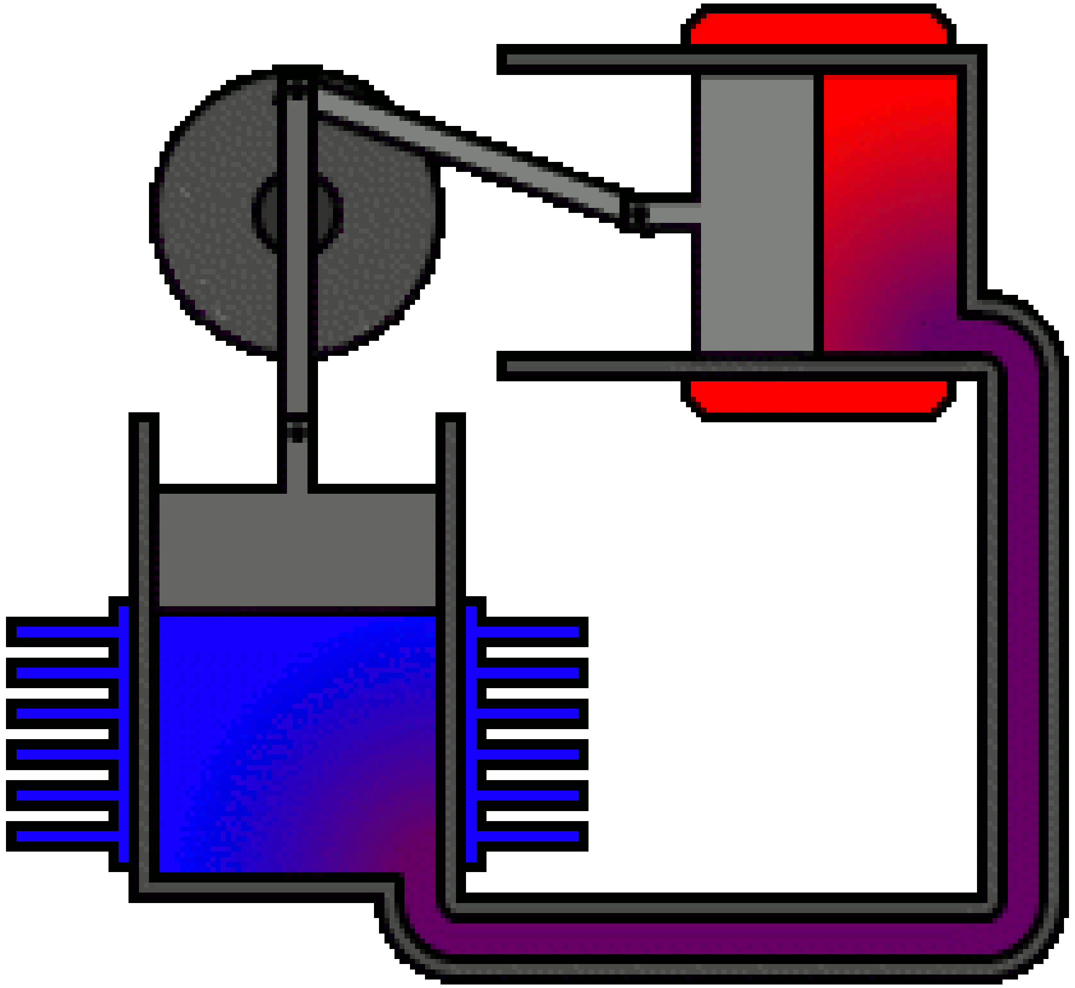
Uma máquina térmica é um dispositivo que extrai energia do ambiente na forma de calor e realiza trabalho útil.
Toda máquina térmica utiliza *uma substância de trabalho.*

Esquema básico de uma Máquina Térmica



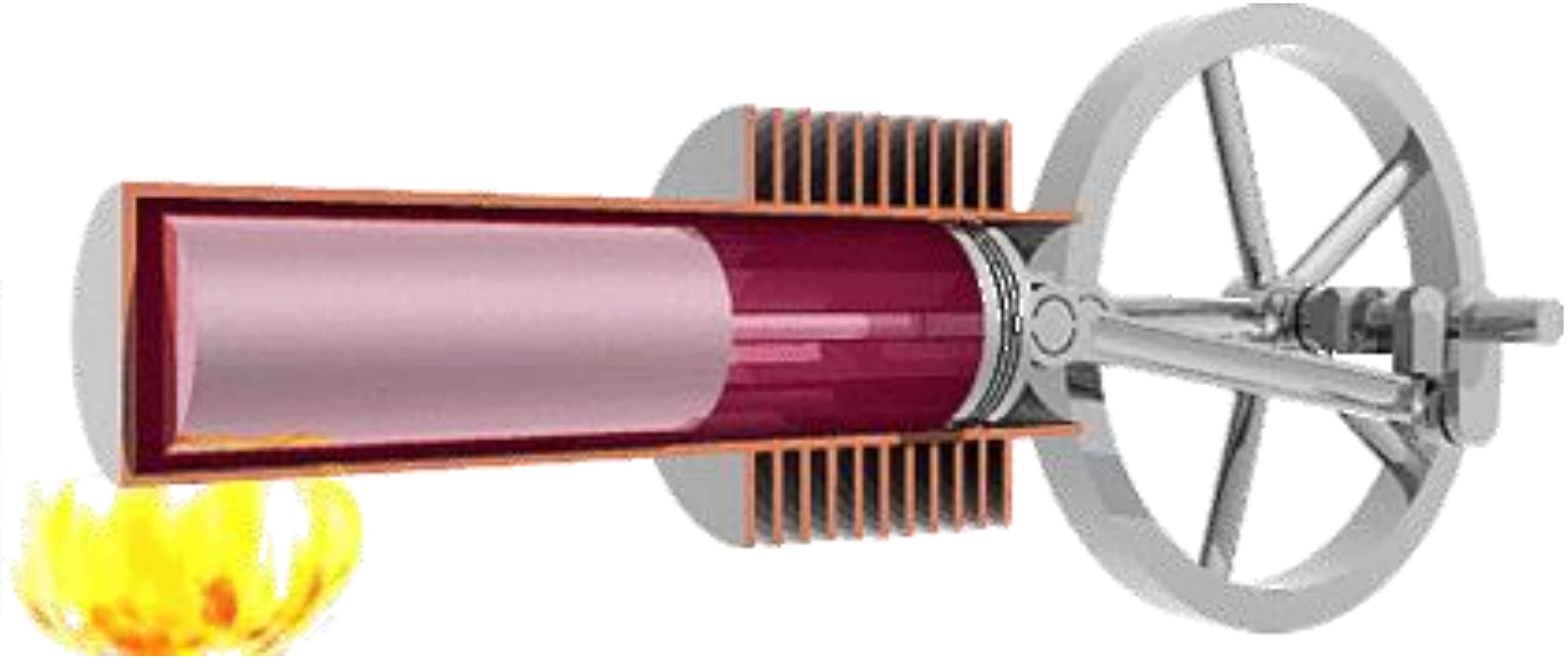
Máquina a vapor: opera usando água tanto em estado líquido quanto em estado gasoso.

Esquema básico de uma Máquina Térmica



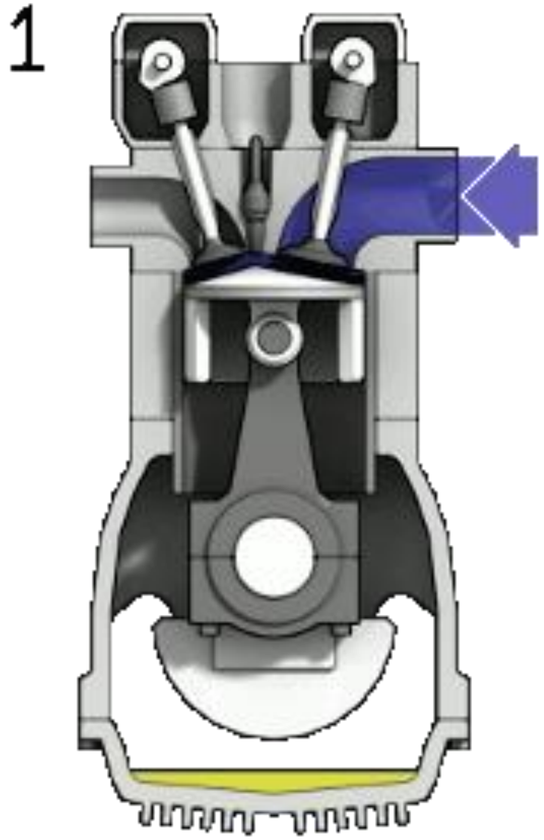
Motor de Stirling: opera usando um gás que se expande em contato com uma fonte quente, entregando este calor para uma fonte fria.

Esquema básico de uma Máquina Térmica



Motor de Stirling: opera usando um gás que se expande em contato com uma fonte quente, entregando este calor para uma fonte fria.

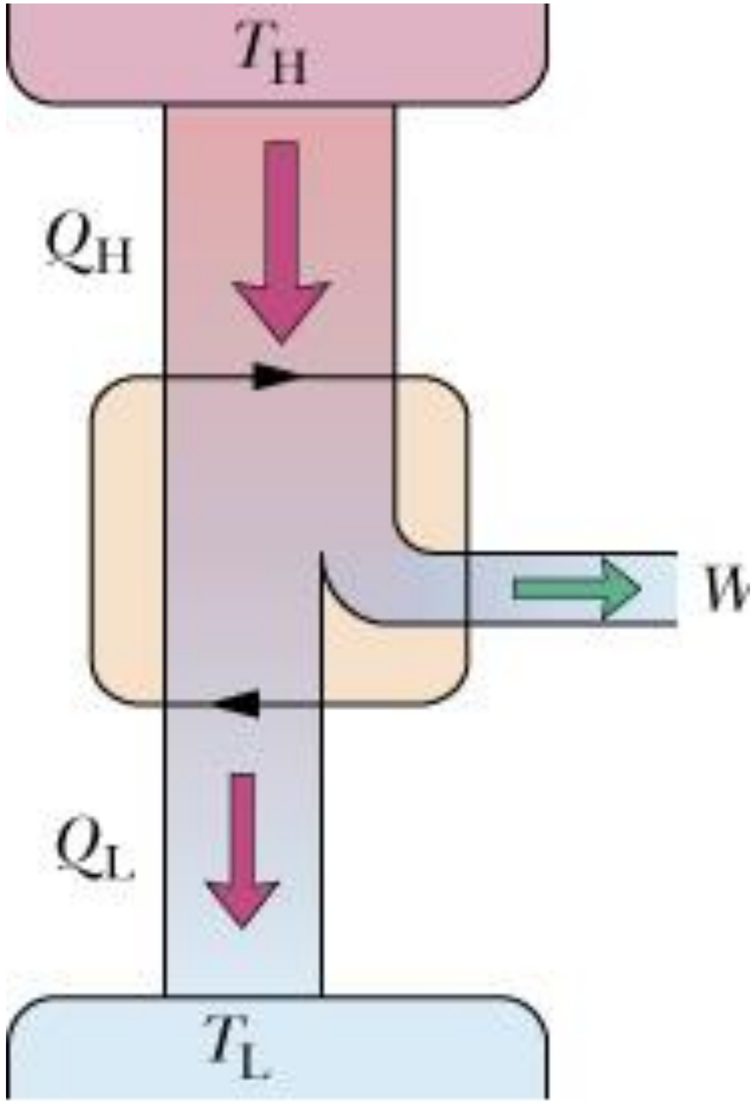
Motor a Combustão Interna



Motores como o de um automóvel operam de forma um pouco diferente: o calor é gerado internamente pela combustão de um combustível, e o ciclo não se repete sempre sobre o mesmo material, já que é preciso constante entrada de ar e combustível e exaustão dos produtos da combustão.

Eficiência de uma Máquina Térmica

- Em qualquer máquina térmica, após realizado um ciclo, uma certa quantidade de calor foi retirada da fonte quente, parcialmente transformada em trabalho, e o restante entregue a uma fonte fria.



Lembrando a Primeira Lei:

$$\Delta E_i = Q + W$$

Em qualquer ciclo, $\Delta E_i = 0$, logo:

$$Q = -W_{(\text{sobre o sistema})} = W_{(\text{feito pelo sistema})}$$

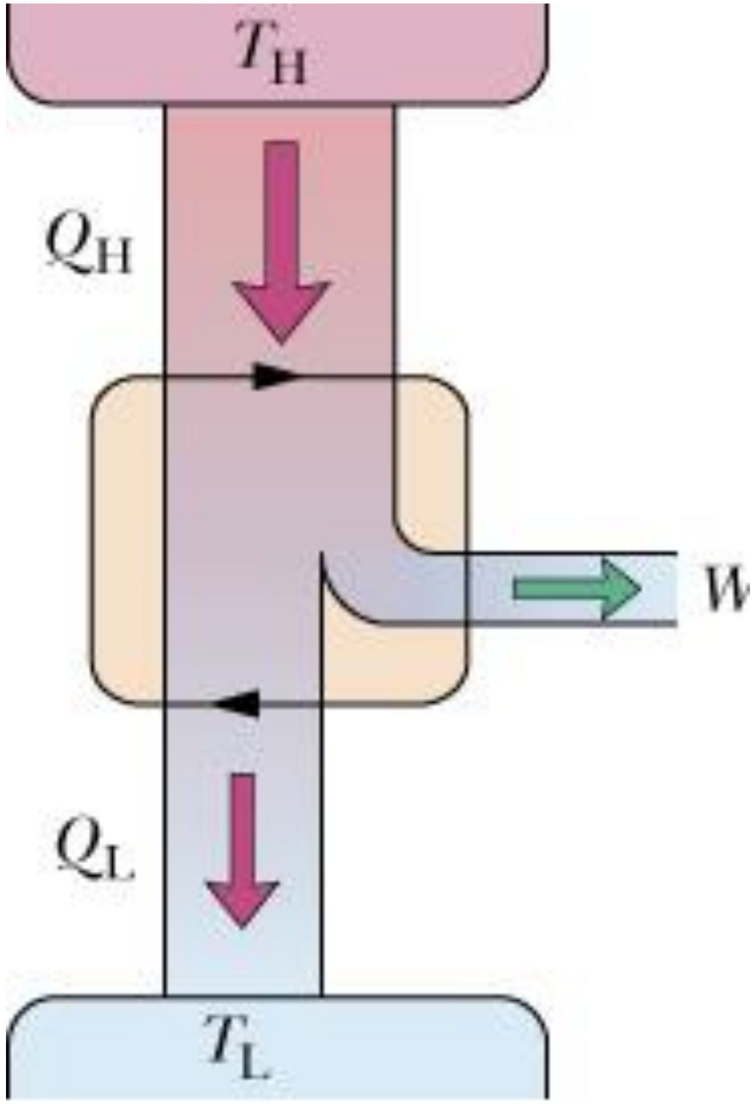
Eficiência de uma Máquina Térmica

$$Q = W_{\text{(feito pelo sistema)}}$$

- Ou seja, o calor total absorvido pelo sistema é transformado em trabalho feito **pelo sistema**.
- Chamando de Q_H o calor que **absorvido da fonte quente** e Q_L o calor **cedido à fonte fria**, temos:

$$Q = Q_H - Q_L$$

$$W_{\text{(feito pelo sistema)}} = Q_H - Q_L$$



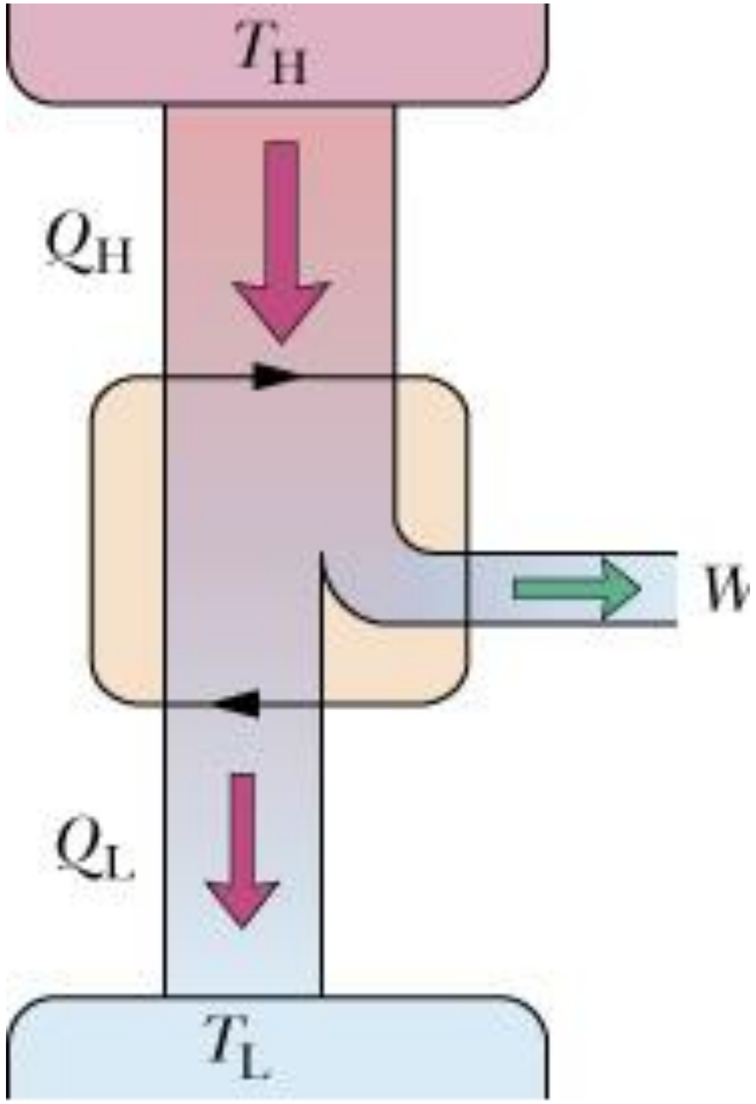
Eficiência de uma Máquina Térmica

$$W_{(\text{feito pelo sistema})} = Q_H - Q_L$$

- O que podemos entender por uma máquina térmica mais **eficiente**? Em geral, quanto maior a fração do calor absorvido da fonte quente que for transformado em trabalho, mais **eficiente** deve ser a máquina.

- Definimos o **rendimento térmico** *e* como:

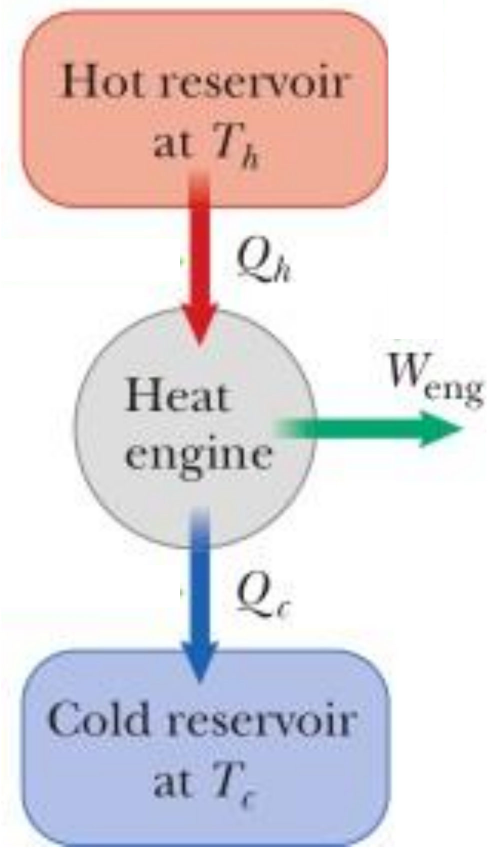
$$e = \frac{W_{(\text{feito pelo sistema})}}{Q_H}$$



Eficiência de uma máquina térmica

Portanto, $W_{pelo} = |Q_h| - |Q_c|$ em um único ciclo.

A eficiência seria, $\varepsilon = \dfrac{W_{pelo}}{|Q_h|} = \dfrac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \dfrac{|Q_c|}{|Q_h|}$



Notem que o calor pode ser totalmente convertido em trabalho em processos não cíclicos!!! Como no processo ....

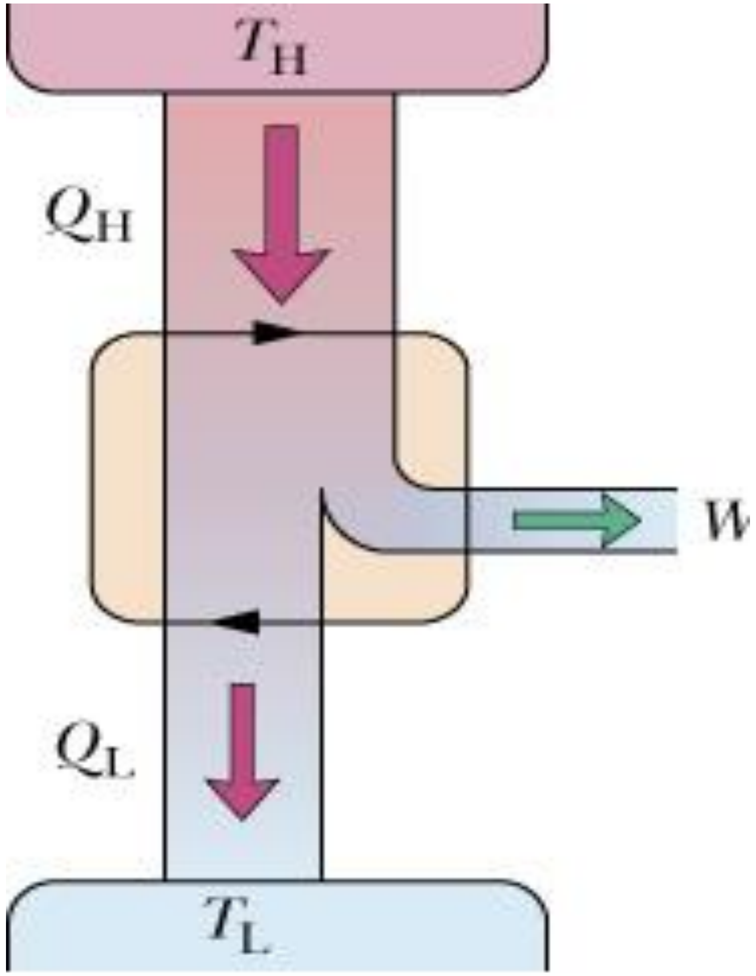
"Nenhum sistema pode absorver o calor a partir de um único reservatório e convertê-lo inteiramente em trabalho." - Kelvin

(como se a Natureza cobra-se uma comissão para converter calor em trabalho)

Eficiência de uma Máquina Térmica

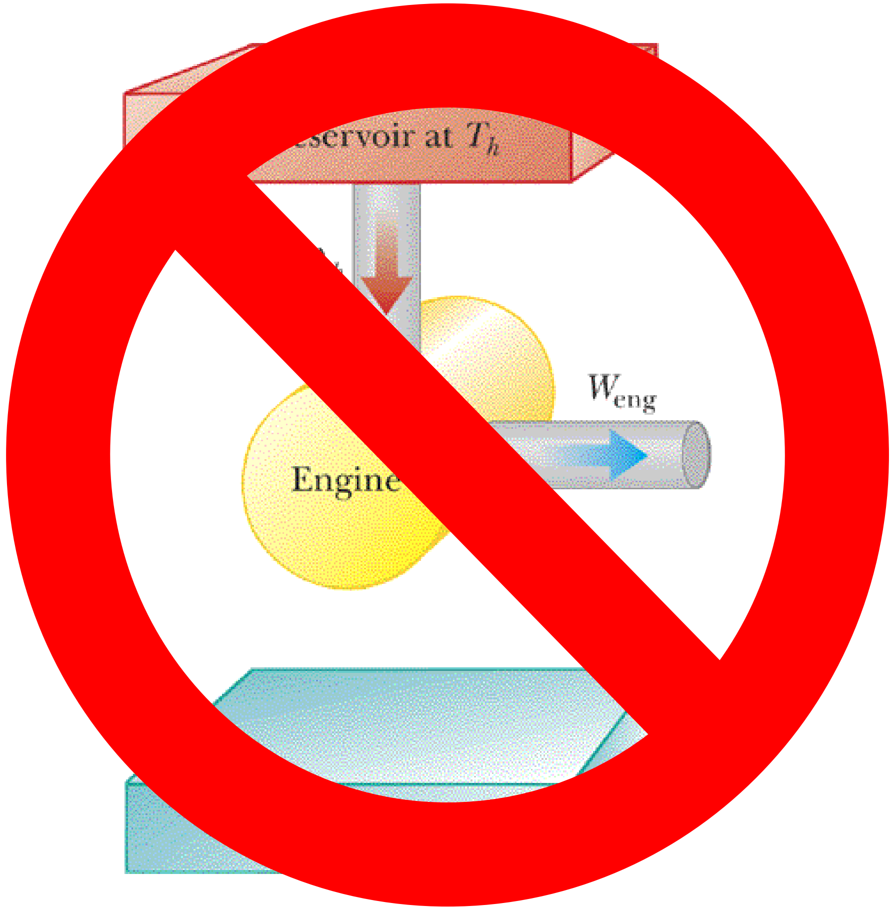
$$e = \frac{W_{(\text{feito pelo sistema})}}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H}$$

$$e = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$



- O rendimento térmico é sempre menor que 1.
- O caso ideal *e = 1* corresponderia a uma máquina que não entregasse nenhum calor para a fonte fria ($Q_L = 0$).

Segunda Lei da Termodinâmica

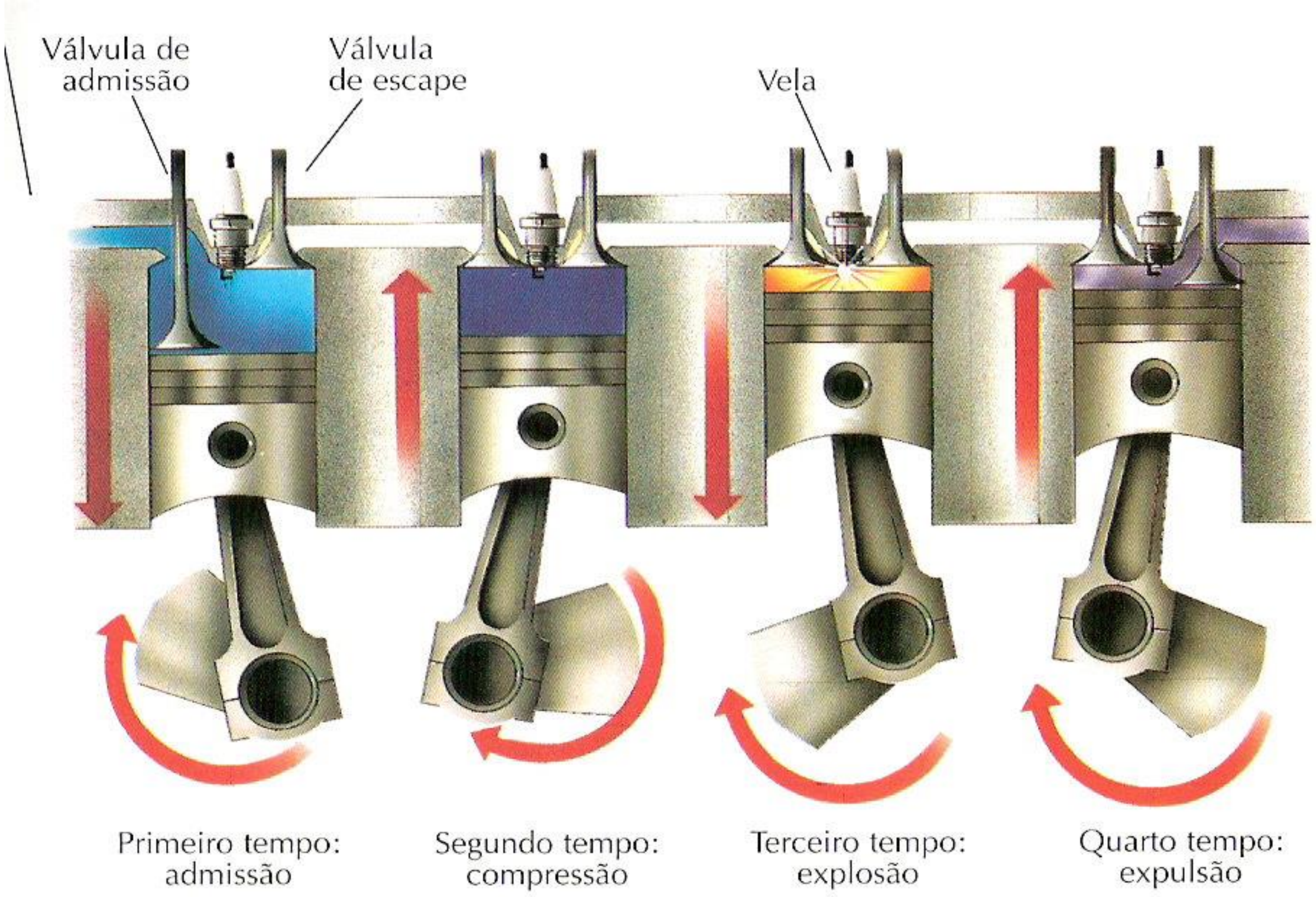


- Infelizmente, após muitas experiências descobriu-se que não conseguia criar uma "máquina perfeita"
- Isso ocorre não por dificuldades técnicas ou falta de engenhosidade, mas sim de que as leis da natureza simplesmente **impedem** que qualquer máquina real tenha $e = 1$.
- Este fato ficou conhecido como a **Segunda Lei da Termodinâmica.**

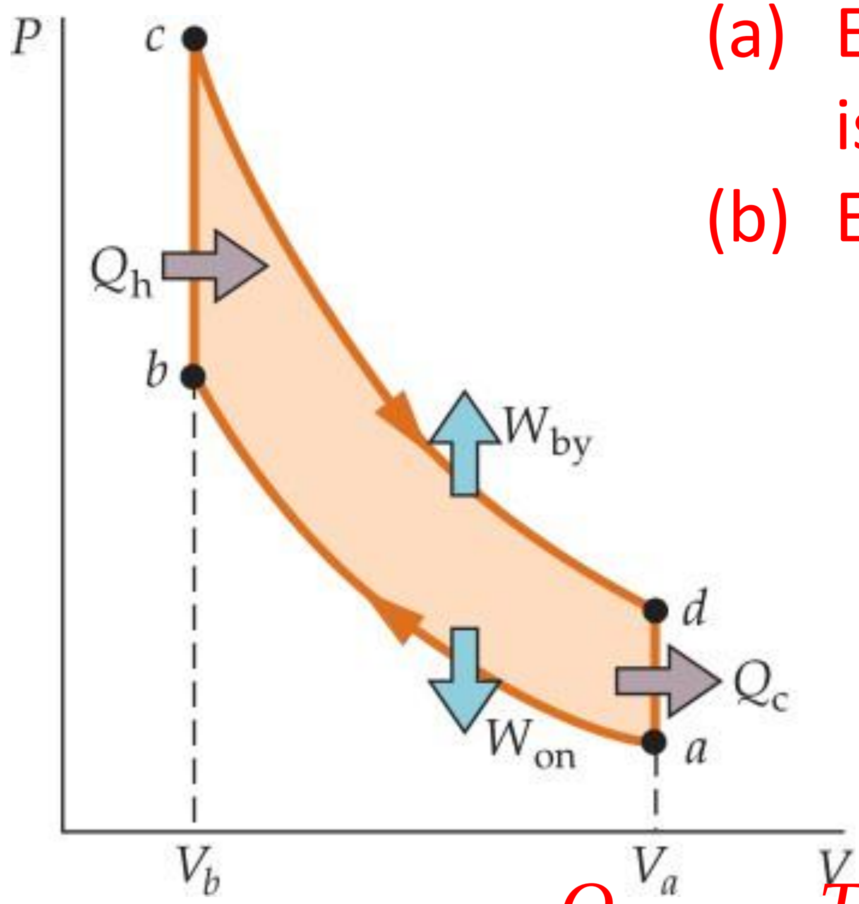
Segunda Lei da Termodinâmica

Não existem máquinas térmicas perfeitas (com $e = 1$).

Ciclo de Otto



Exemplo: Eficiência de um ciclo Otto



(a) Encontre a eficiência do ciclo Otto (processo adiabáticos e isovolumétricos) ao lado.

(b) Escreva a resposta em relação a razão, *r*, dos volumes V_a e V_b.

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_{d\to a}}{Q_{b\to c}}$$

$$Q = nc_v \Delta T$$

$$Q_{d\to a} = nc_v\left(T_d - T_a\right)$$

$$Q_{b\to c} = nc_v\left(T_c - T_b\right)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}$$

$$T_c = T_d\left(V_d / V_c\right)^{\gamma-1} \qquad T_b = T_a\left(V_a / V_b\right)^{\gamma-1}$$

$$= T_a r^{\gamma-1}$$

No processo adiabático temos,

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

r=Taxa de compressão

Ciclo de Otto

Podemos calcular a eficiência desse ciclo ideal. Os processos 3-4 e 5-2 são isocóricos, ou seja,

$$Q_H = nC_V(T_4 - T_3)$$

e

$$Q_C = nC_V(T_2 - T_5)$$

assim

$$e = \frac{T_4 - T_3 + T_2 - T_5}{T_4 - T_3}$$

como

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_5 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_3^{\gamma-1}$$

então

$$e = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

onde a razão de compressão é

$$r = \frac{V_2}{V_3}$$

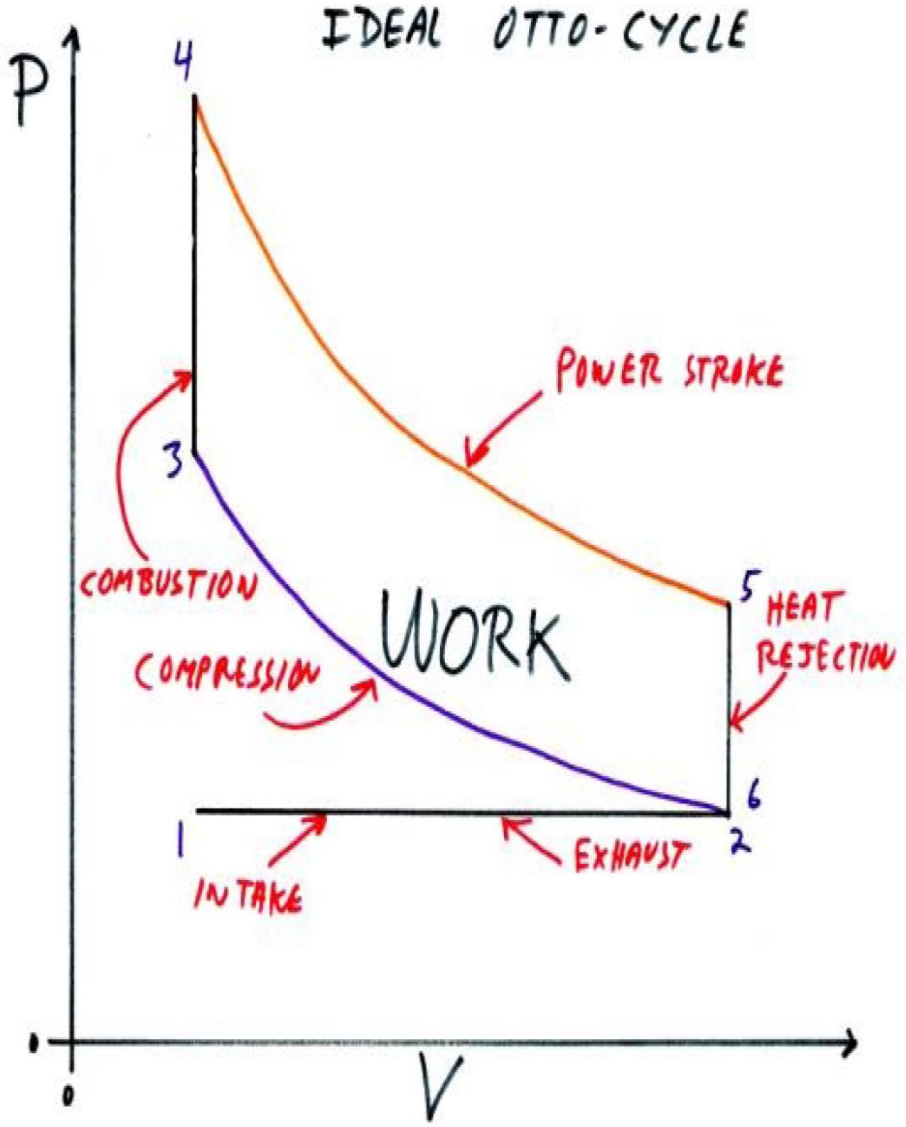
Para $r = 8$ e $\gamma = 1,4$ temos

$$e = 0,56$$

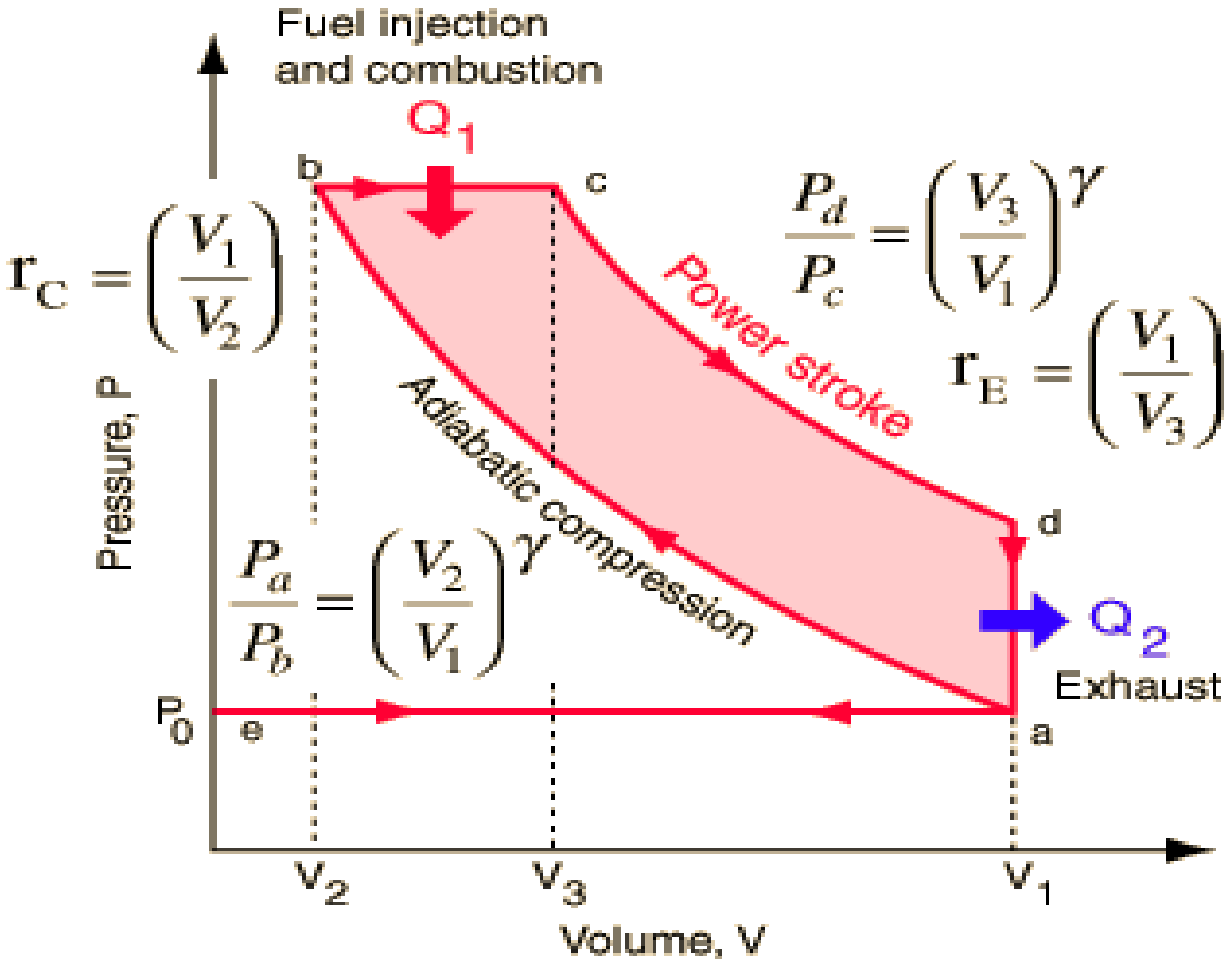
, para motores reais

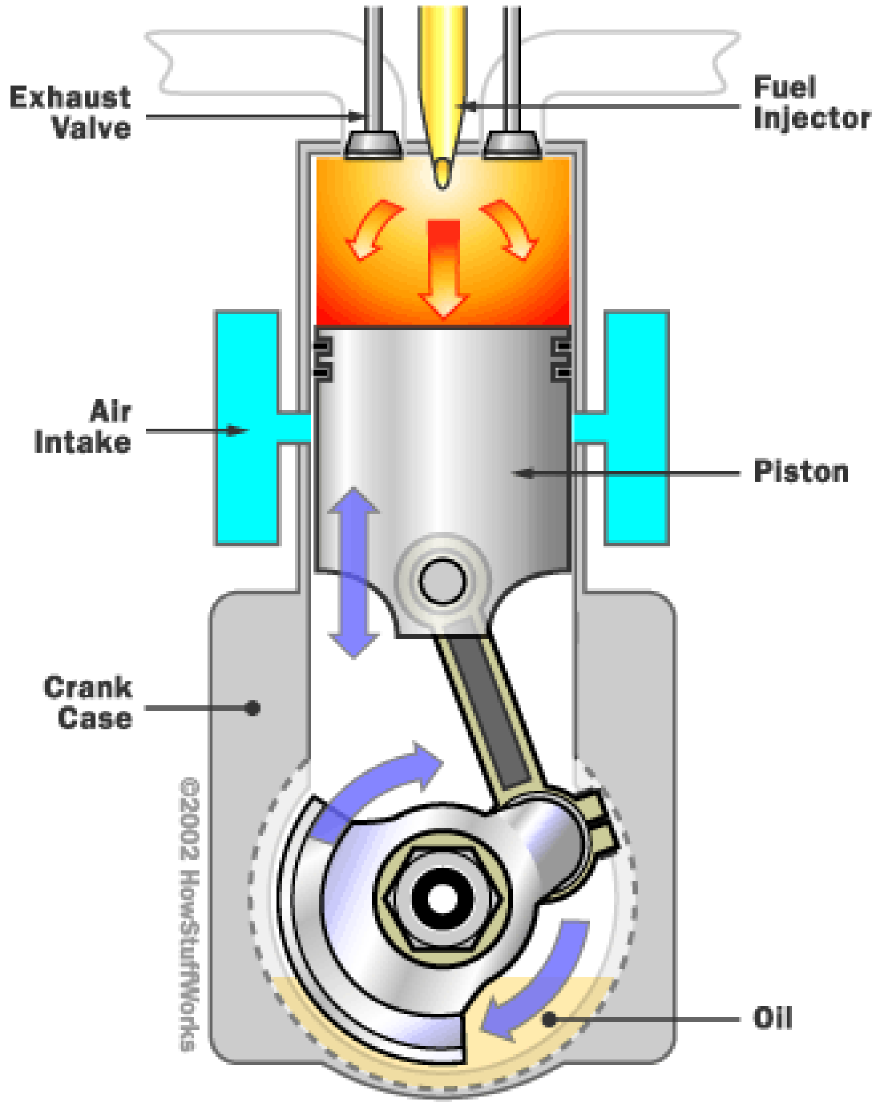
$$e \leq 0,35$$

.

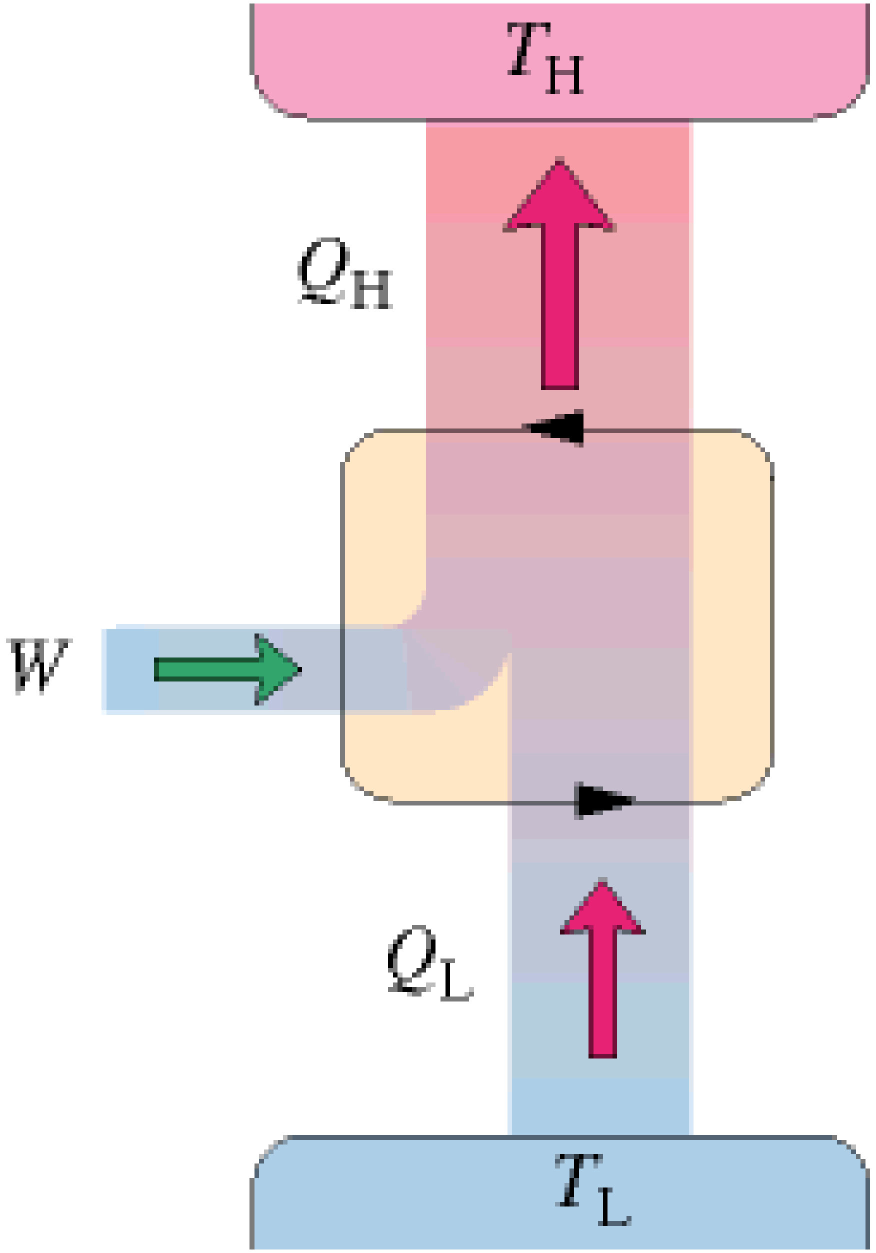


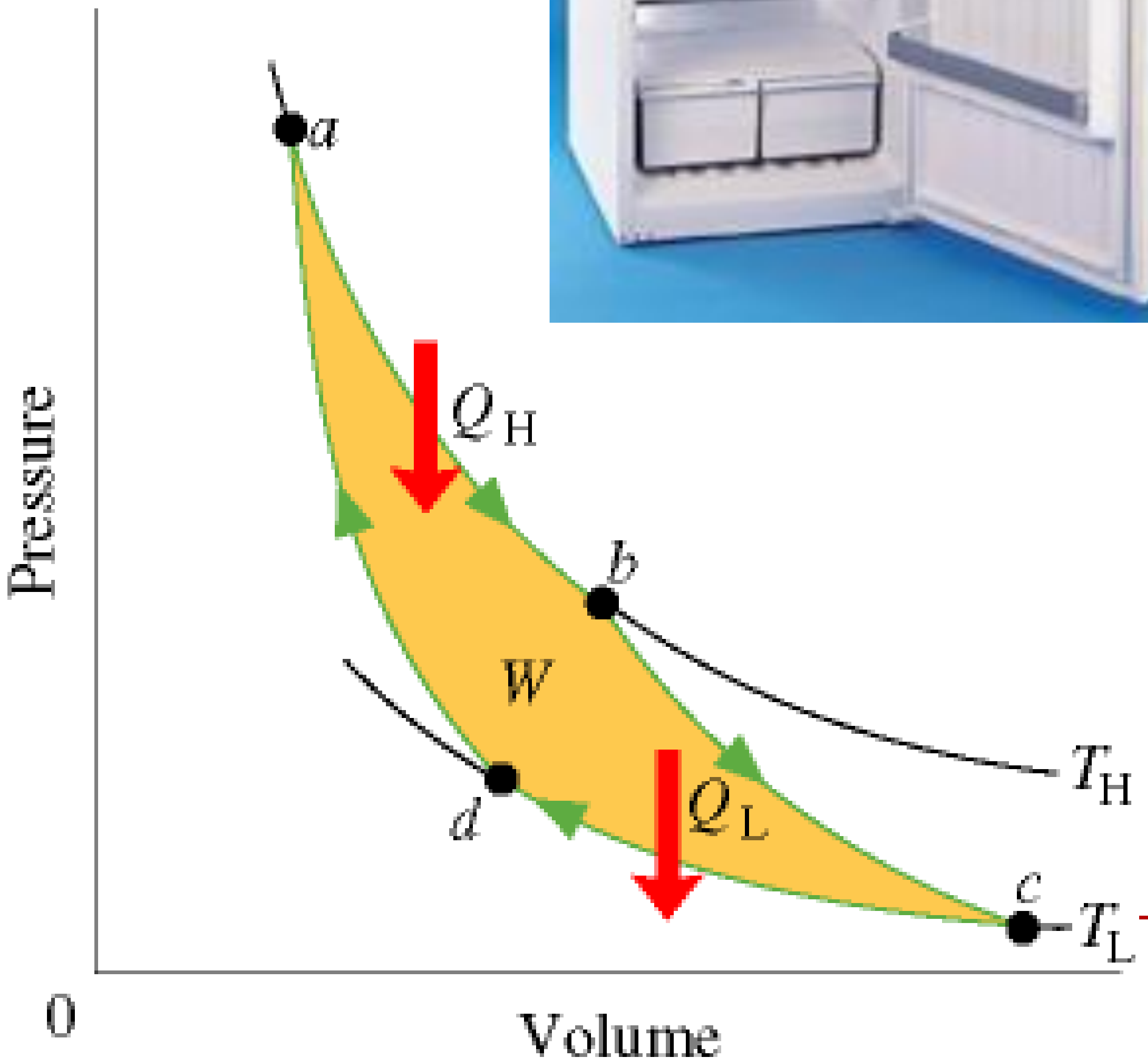
Motor a combustão interna: Ciclo Diesel





Refrigerador





Refrigerador

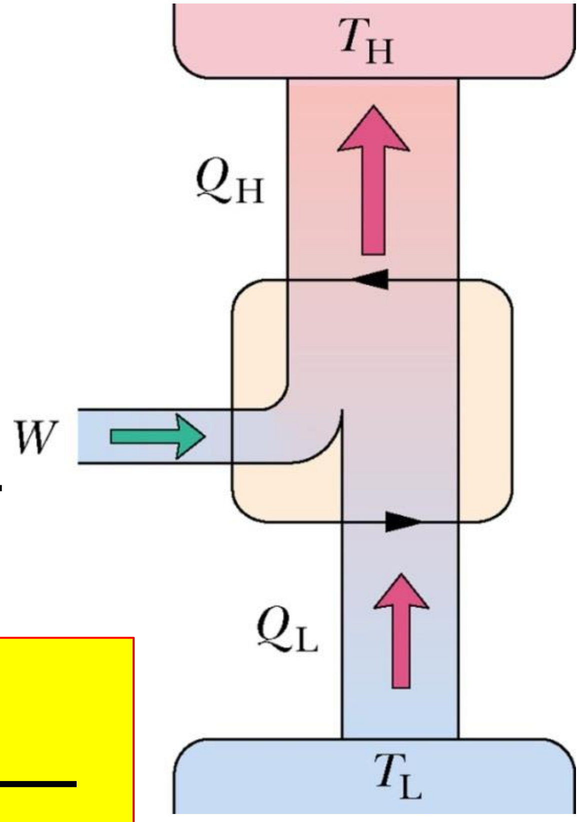
O sentido de operação é o inverso do sentido de operação da máquina de Carnot.

O projetista de um refrigerador está interessado em extrair a maior quantidade de energia $|Q_L|$ (energia utilizada) possível da fonte fria usando a menor quantidade possível de trabalho (energia adquirida).

A medida da eficiência de refrigerador é:

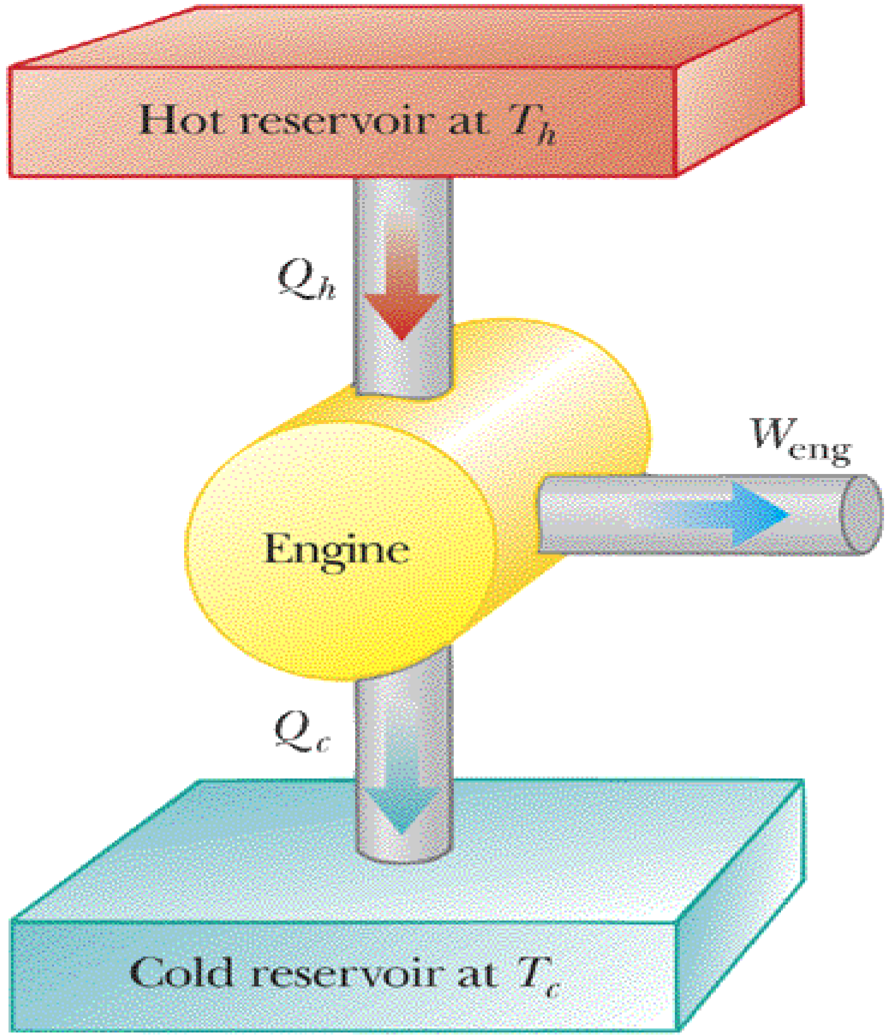
$$K = \frac{|Q_L|}{|W|}$$

Com a primeira lei da termodinâmica para um refrigerador, temos:

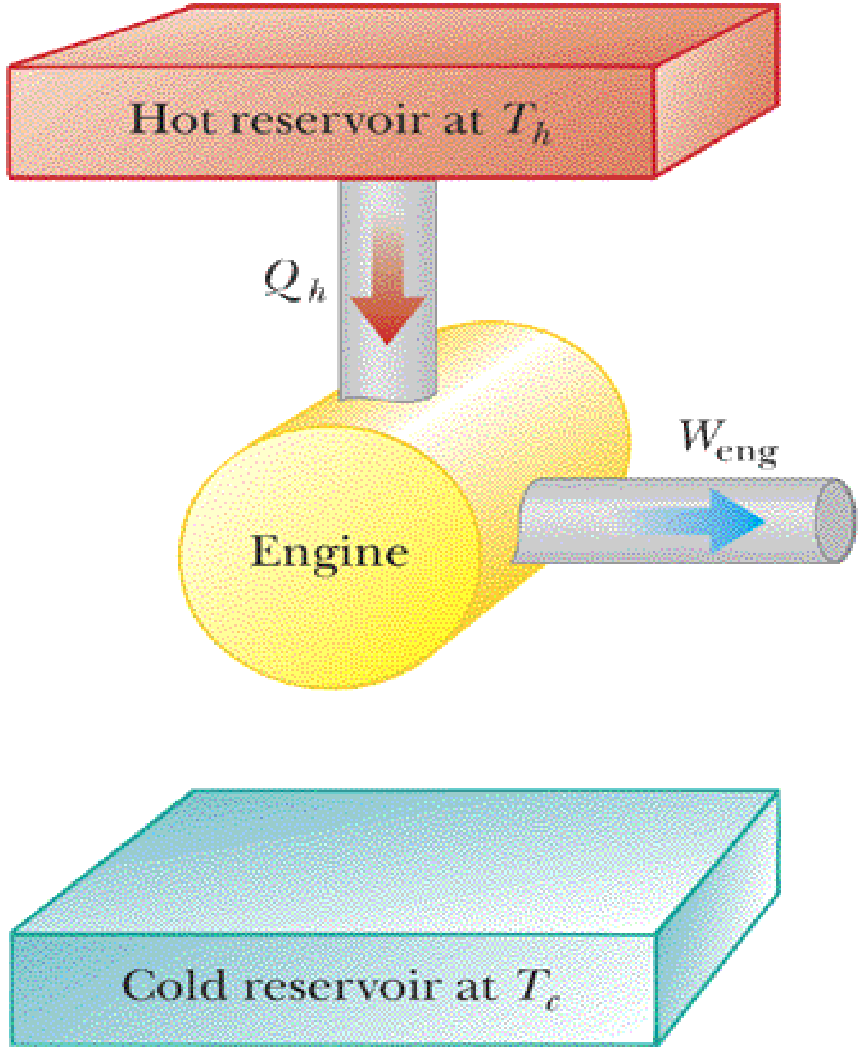


$$W = |Q_H| - |Q_L| \quad \Rightarrow \quad K_C = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}$$

$$\frac{|Q_H|}{|T_H|} = \frac{|Q_L|}{|T_L|} \quad \Rightarrow \quad \boxed{K_C = \frac{T_L}{T_H - T_L}}$$



Máquina Real: parte do calor é "perdida" na fonte fria.



Máquina "Perfeita": todo calor seria transformado em trabalho, eficiência $e = 1$.

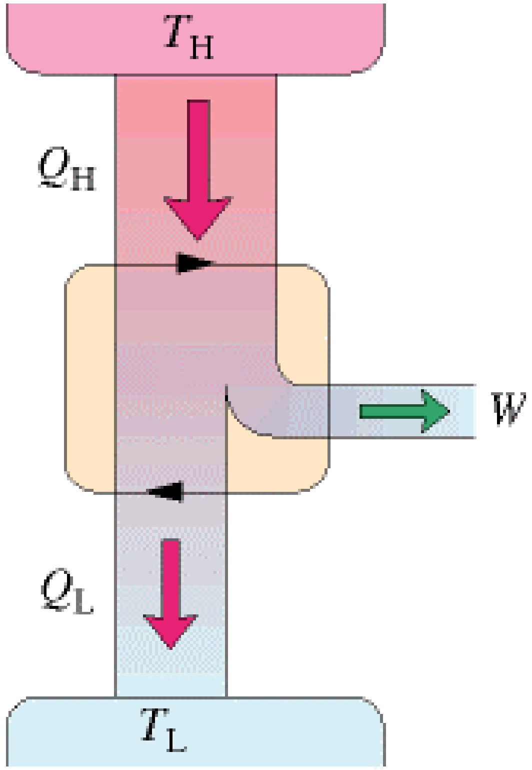
Ciclo de Carnot

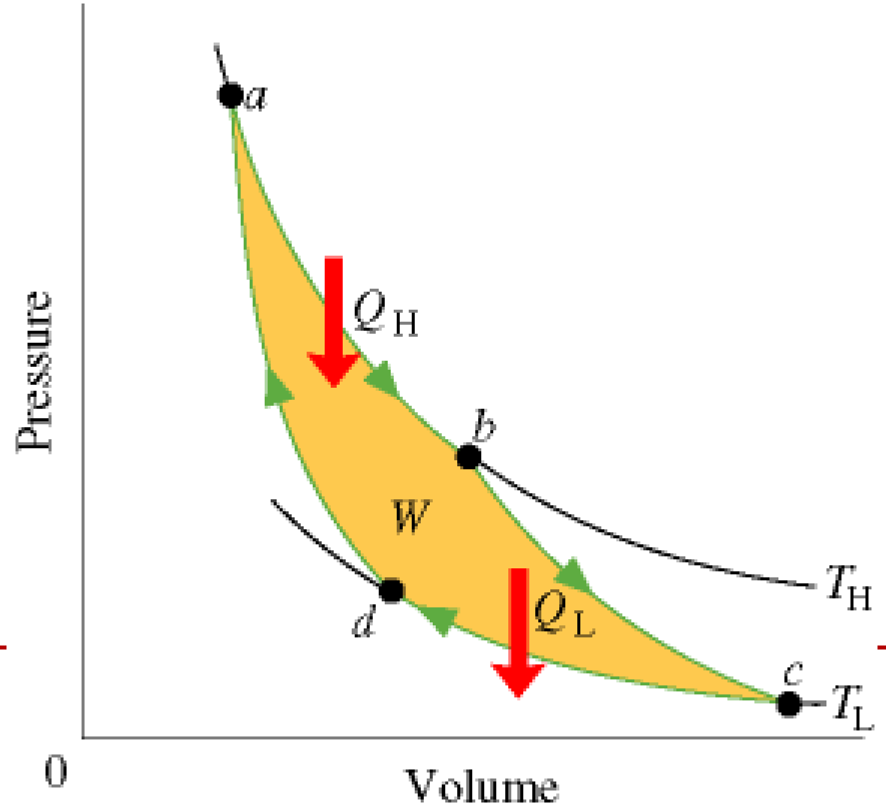
Máquina térmica ideal, cujo o nome é uma homenagem a seu criador, N.L. Sadi Carnot em 1824.

Considere uma máquina de Carnot:

um ciclo com 2 processo isotérmicos e 2 processo adiabáticos.

temperatura alta T_H (a→b)	temperatura baixa T_L (c →d)	(b→c, d→a)

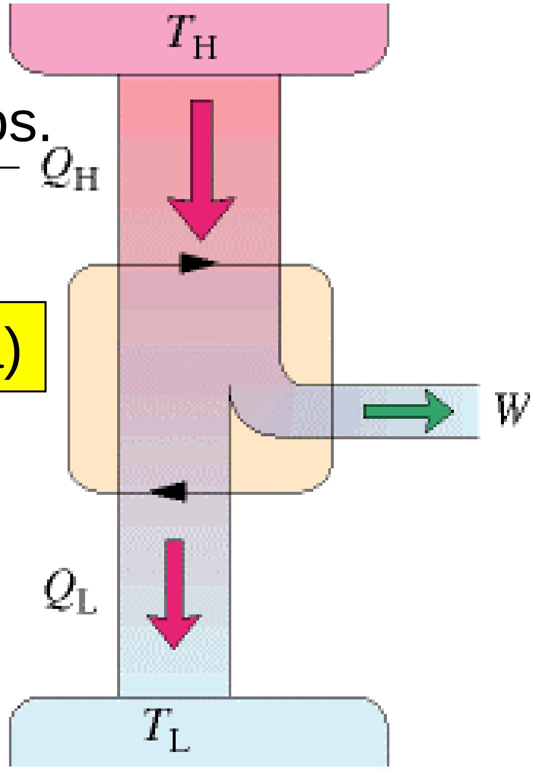




Ciclo de Carnot

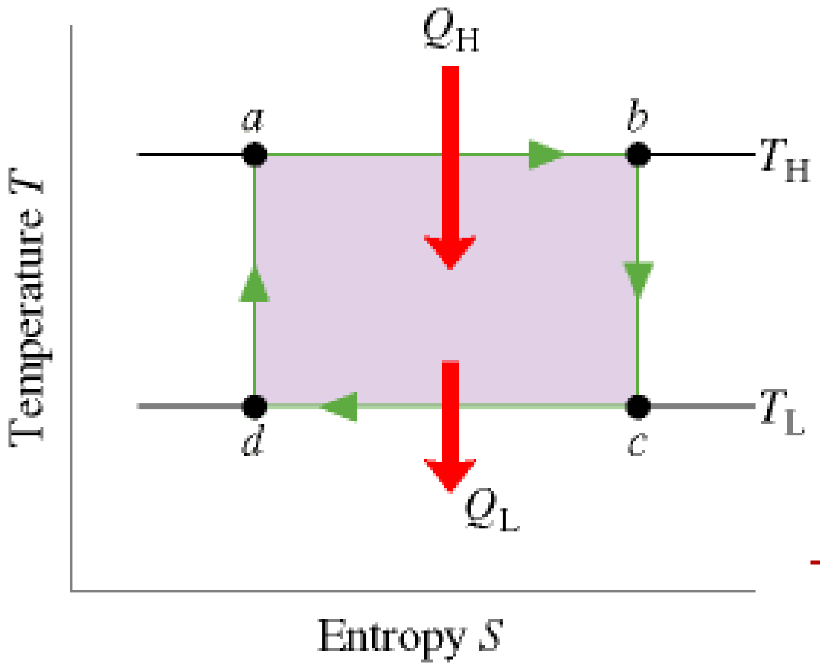
Máquina térmica ideal, cujo o nome é uma homenagem a seu criador, N.L. Sadi Carnot em 1824.

Considere uma máquina de Carnot:



um ciclo com 2 processo isotérmicos e 2 processo adiabáticos.

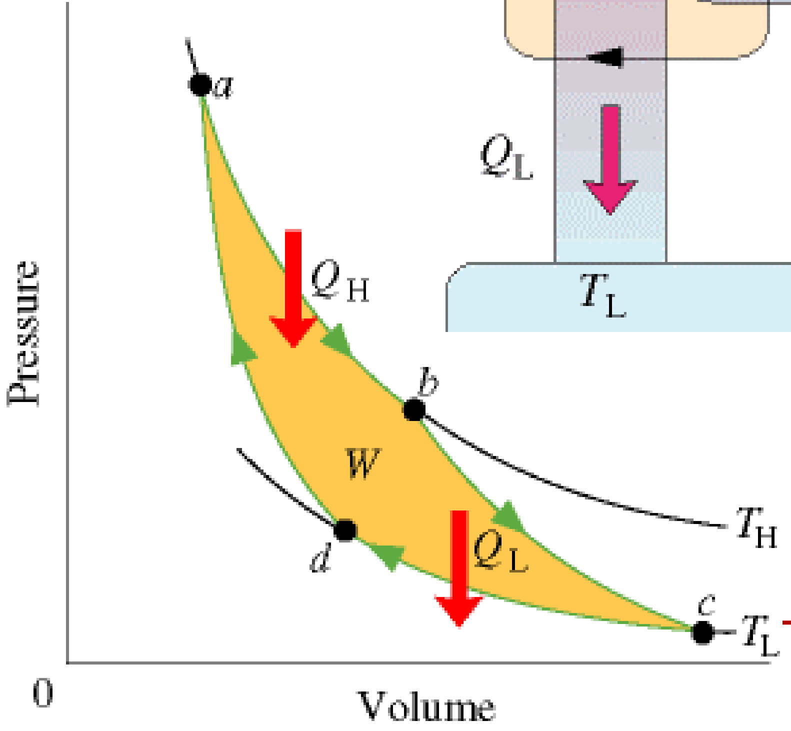
temperatura alta T_H ($a \rightarrow b$)	temperatura baixaT_L ($c \rightarrow d$)	($b \rightarrow c$, $d \rightarrow a$)



$$\Delta E_{int} = 0 = W - Q$$

$$W = Q = |Q_H| - |Q_L|$$

$$\Delta S = 0 = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L}$$



Teorema de Carnot

1. 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.

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

Demonstração

1. Seja R um motor de Carnot e seja I outro motor térmico qualquer, operando entre as mesmas duas fontes. Sempre podemos ajustar o número de ciclos de funcionamento da máquina de forma que $W = mW_R + W_I$, desta forma os rendimentos são:

$$e_R = \frac{W}{Q_{HR}}$$

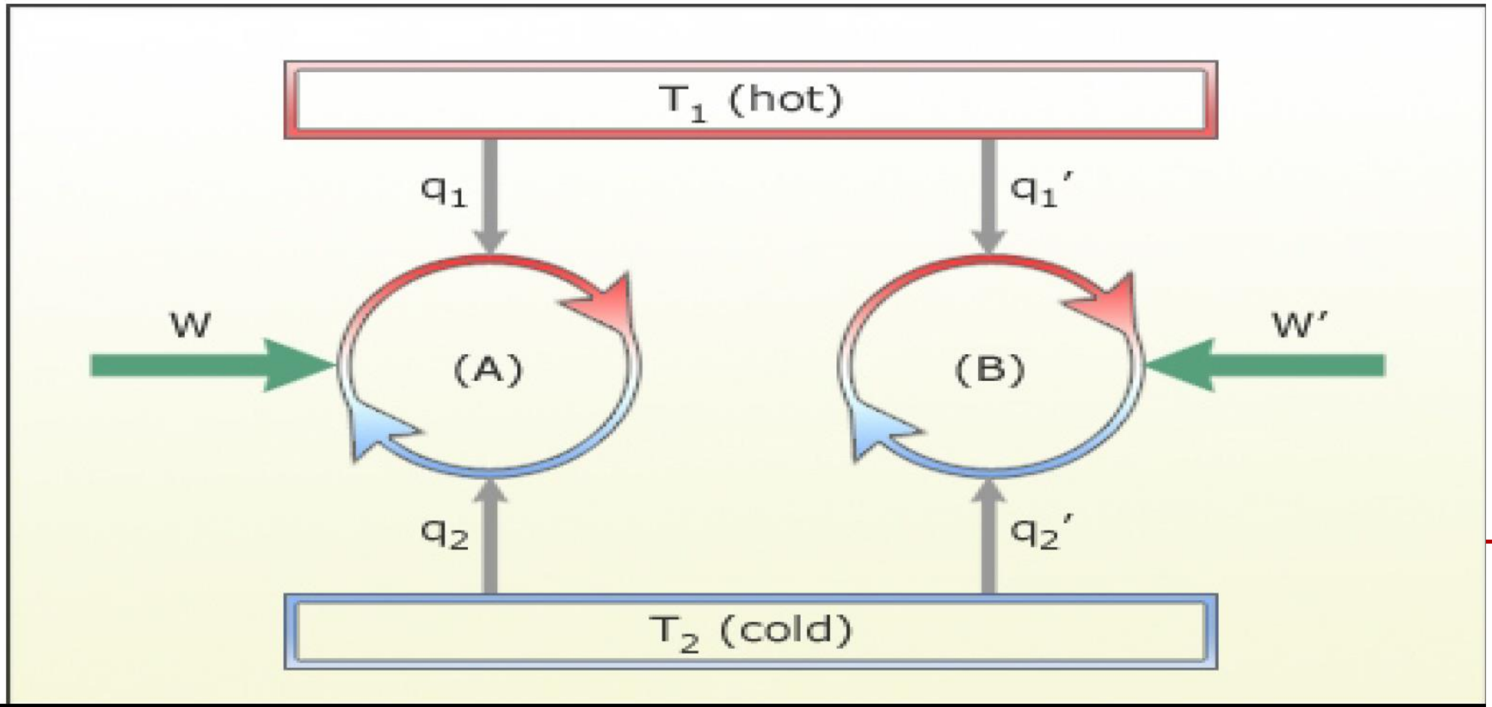
$$e_I = \frac{W}{Q_{HI}}$$

vamos supor que $e_I > e_R$, implicaria em $Q_{HI} - Q_{HR} < 0$, vamos inverter o ciclo da máquina de Carnot para que seja um refrigerador (que por ser reversível só inverte o sentido do trabalho e dos calores) e acoplar as duas máquinas de tal forma que a I alimente o refrigerado. Nesse caso, $W = Q_{HI} - Q_{CI} = Q_{HR} - Q_{CR}$, assim $Q_{HI} - Q_{CI} = Q_{HR} - Q_{CR} > 0$ sem nenhum efeito violando a 2ª lei, logo $e_I > e_R$ não pode valer e teremos

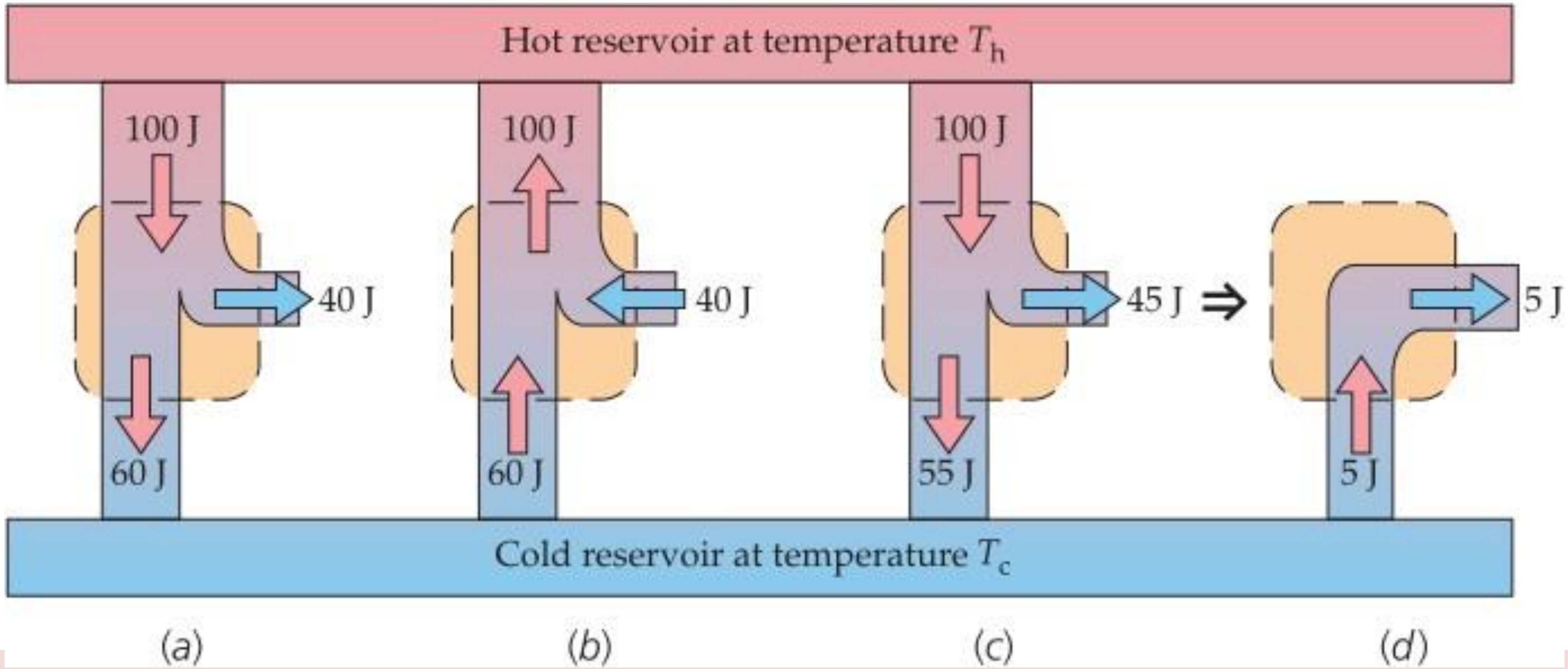
$$e_I \leq e_R$$

2. Se I é uma máquina de Carnot, podemos repetir os mesmos passos e mostraremos que

$$e_{R'} = e_R$$



A máquina de Carnot



"Nenhuma máquina térmica real operando entre dois reservatórios de energia pode ser mais eficiente que uma maquina de Carnot operando entre os mesmos dois reservatórios." - Carnot

~~Obs.: em 1824 antes da 1ª e 2ª Lei~~

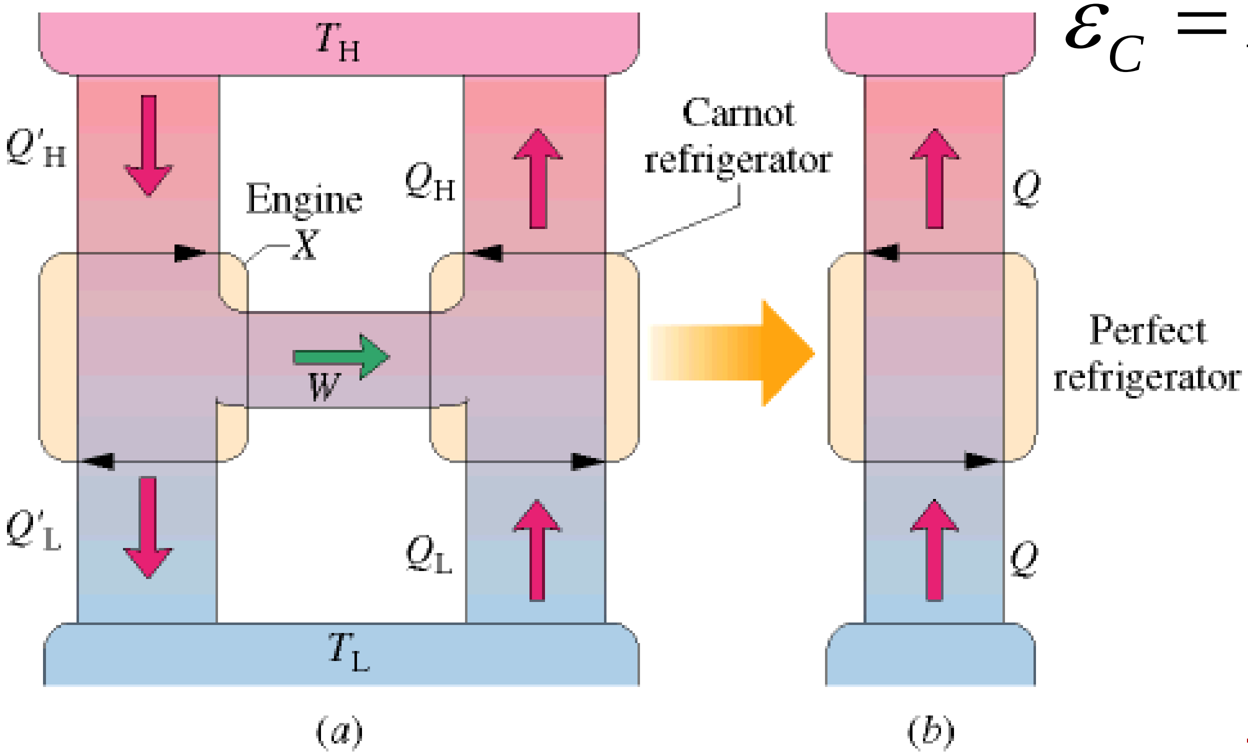
(Ciclo de Carnot = ciclo ideal reversível)

Reformulando a Segunda Lei…

Não existe um série de processos cujo o único resultado seja a conversão total em trabalho da energia contida em uma fonte de calor

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{|T_L|}{|T_H|}$$

Essa eficiência apenas se aplica a uma máquina de Carnot!



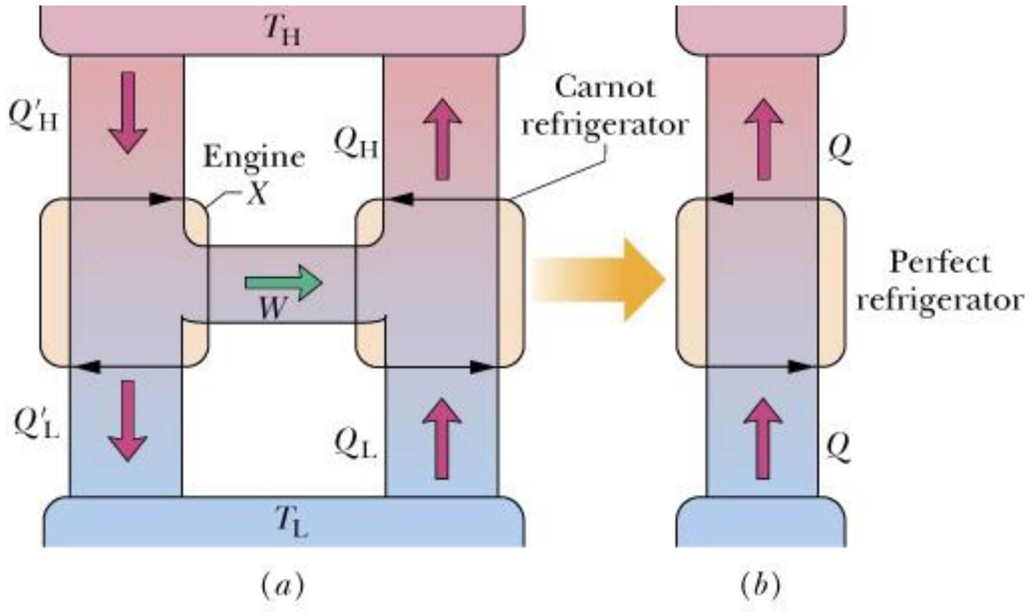
Segunda lei da Termodinâmica: $\Delta S \geq 0$, ou, nenhuma máquina é mais eficiente que uma máquina ideal de Carnot operando entre as mesmas temperaturas.

Eficiência das máquinas térmicas reais

Vamos provar que a eficiência ε_X de uma máquina real X não pode ser maior que a eficiência de uma máquina de Carnot ε_C . Ambas operando entre as mesmas temperaturas.

Vamos assumir por um momento que: $$\varepsilon_X > \varepsilon_C$$

Acoplamos a máquina X a um refrigerador de Carnot C como mostrado:



Ajustamos os tempos do refrigerador para que o trabalho necessário por ciclo seja exatamente igual ao executado pela máquina X.

Assim não existe nenhum trabalho (externo) associado à combinação máquina térmica + refrigerador.

Eficiência

Para fins práticos, temos interesse que uma máqu a térmica transforme em trabalho a maior parte da energia disponível em Q_H .

O êxito dessa tarefa é medido através da cham *térmica ε*

A eficiência térmica ε é defin por ciclo (energia utilizada) dividido pela energia que recebe ida):

$$\varepsilon = \frac{|W|}{|Q_H|}$$

Pa

$$= 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

MÁQUINAS TÉRMICAS PERFEITAS NÃO EXISTEM!

Seria possível se $T_L = 0$ ou $T_H = \infty$ → condições impossíveis !!!!

$$\frac{|Q_H|}{|T_H|} = \frac{|Q_L|}{|T_L|}$$

Para a máquina de Carnot

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{|T_L|}{|T_H|}$$

LEMBRE: As temperaturas T_L e T_H estão em Kelvins. Como $T_L < T_H$ a eficiência da máquina de Carnot é menor que 1 (ε<1), ou seja, sua eficiência é menor que 100% !!!

Eficiência das máquinas térmicas reais

Se nossa suposição $\varepsilon_X > \varepsilon_C$ for verdadeira temos chegamos à:

$$\varepsilon_X > \varepsilon_C \rightarrow \frac{|W|}{|Q_H^{'}|} > \frac{|W|}{|Q_H|} \rightarrow |Q_H| > |Q_H^{'}|$$

em que ‘ se aplica a máquina X.

Como o trabalho realizado pela máquina X é igual ao trabalho realizado sobre o refrigerador de Carnot. Temos que:

$$W = 0 \rightarrow |Q_H| - |Q_L| = |Q_H^{'}| - |Q_L^{'}|$$

$$|Q_H| - |Q_H^{'}| = |Q_L| - |Q_L^{'}| = Q$$

que pode ser escrito na forma:

$$|Q_H| > |Q_H^{'}| \rightarrow Q > O.$$

e Q deve ser positivo porque

O resultado de um máquina X e do refrigerador de Carnot operando em conjunto, é transferir um energia Q na forma de calor de uma fonte fria para uma fonte quente sem necessidade de trabalho. Isso é a definição de um refrigerador perfeito. Viola a segunda lei!

Eficiência das máquinas térmicas reais

Desta forma algo deve estar errado com nossas suposições. A única que assumimos sem nenhum cuidado foi supor que a eficiência da máquina X é maior que da máquina de Carnot.

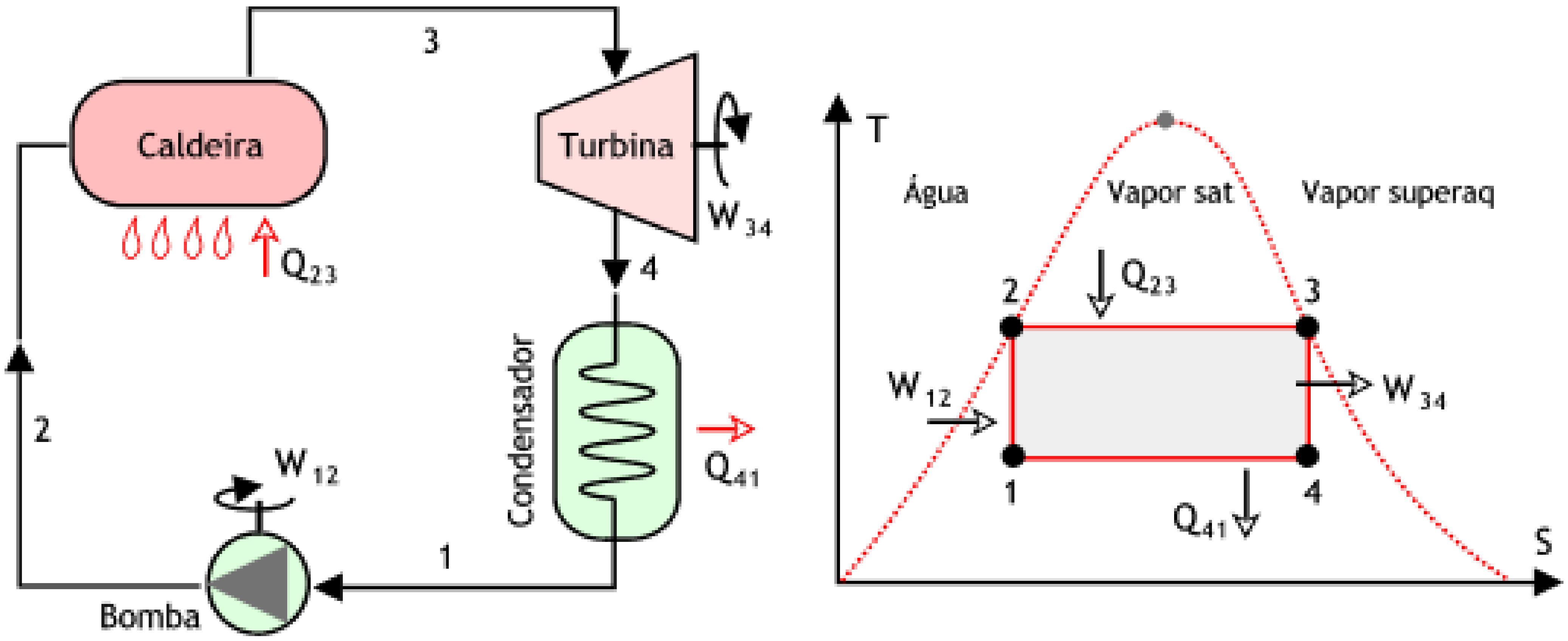
Assim a suposição correta seria: $\varepsilon_X < \varepsilon_C$

CONCLUSÃO:

Nenhuma máquina real pode ter uma eficiência maior que a de uma máquina de Carnot operando entre as mesmas temperaturas.

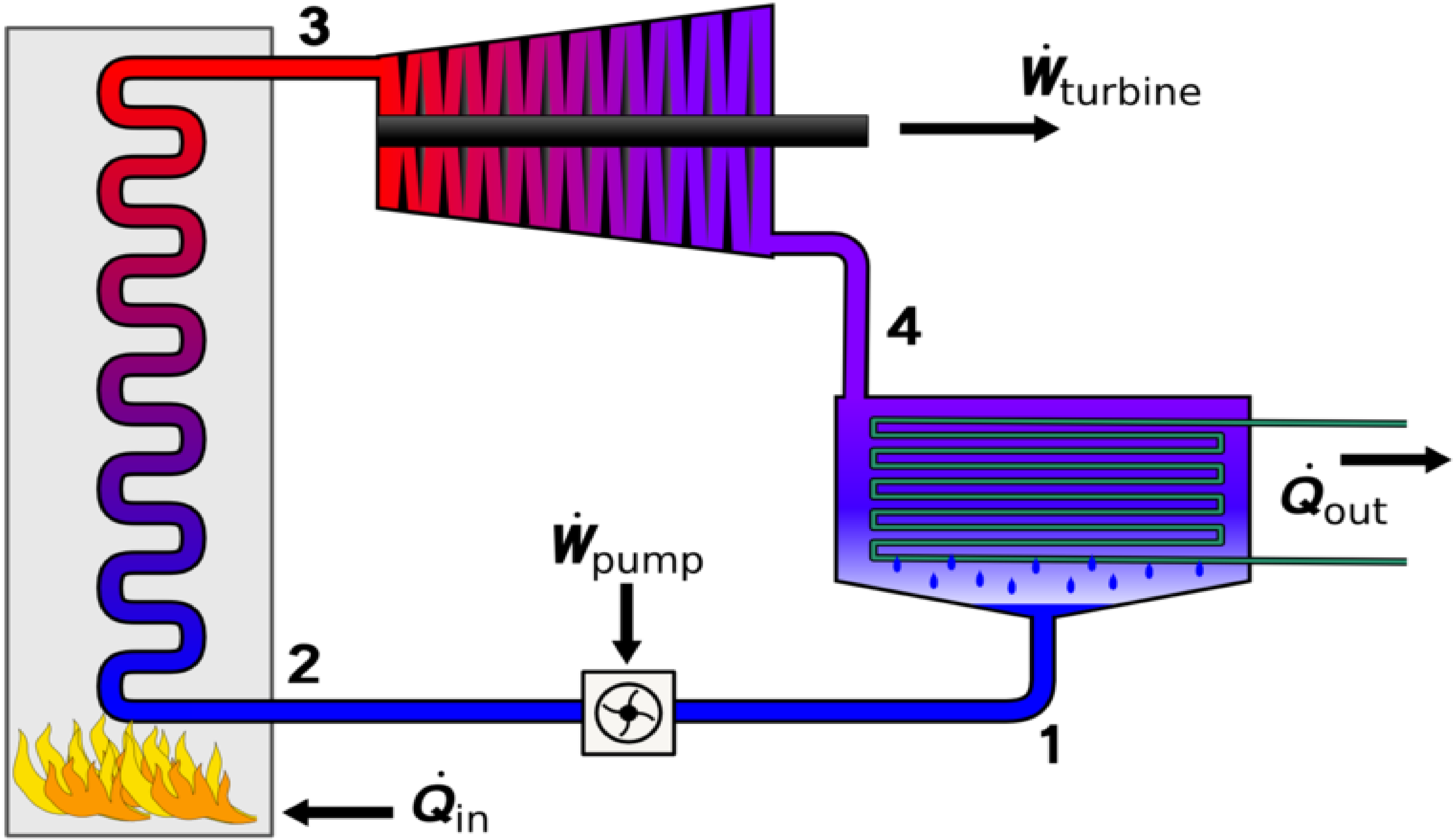
Na melhor das hipóteses, ambas podem ter eficiências iguais e nesse caso a máquina X também seria uma máquina de Carnot!!!

Máquinas reais

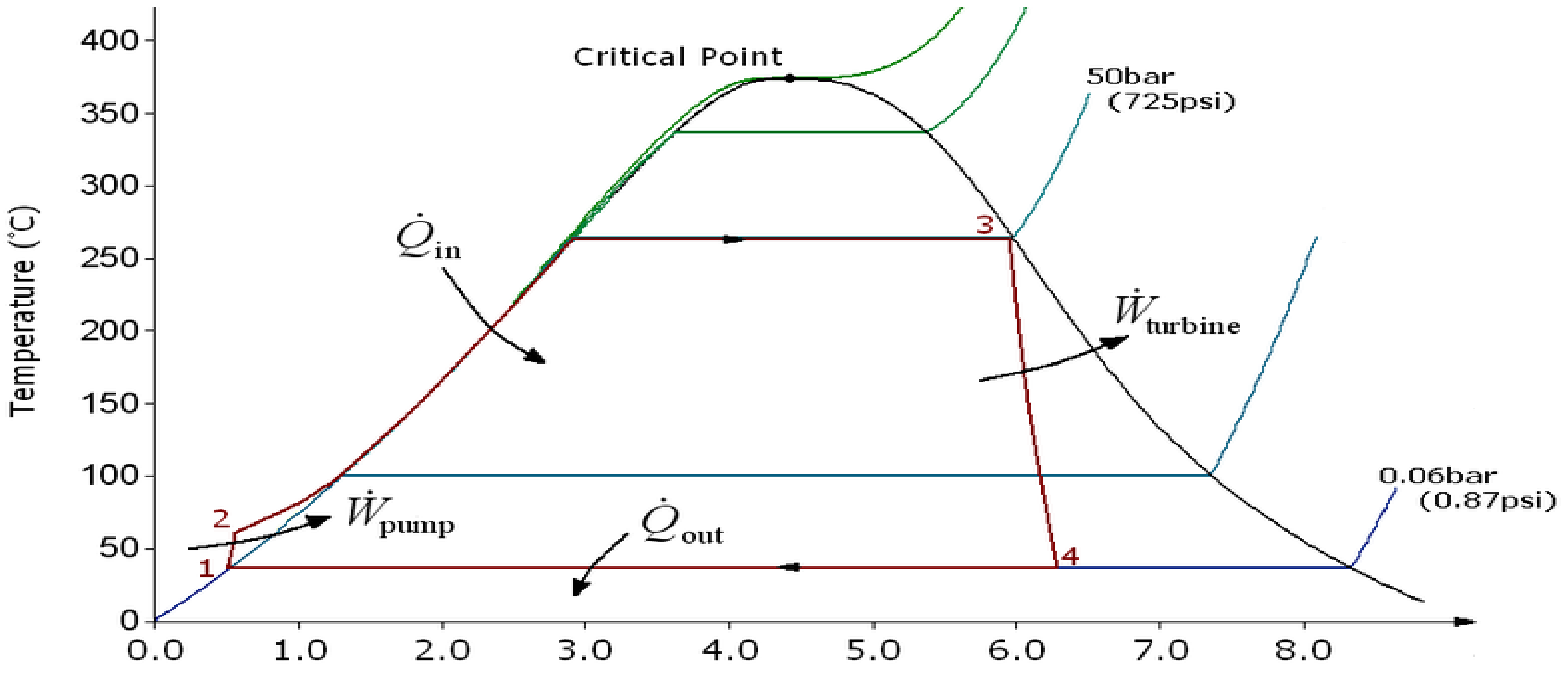


2–3: expansão isotérmica (calor da queima do combustível)
3–4: expansão adiabática (trabalho fornecido pela turbina)
4–1: compressão isotérmica (calor trocado no condensador)
1–2: compressão adiabática (trabalho fornecido à bomba)

Ciclo de Rankine



Ciclo de Rankine



Os enunciados da 2a Lei

Kelvin (1851):

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

Clausius (1850):

É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um mais quente

único = cíclico