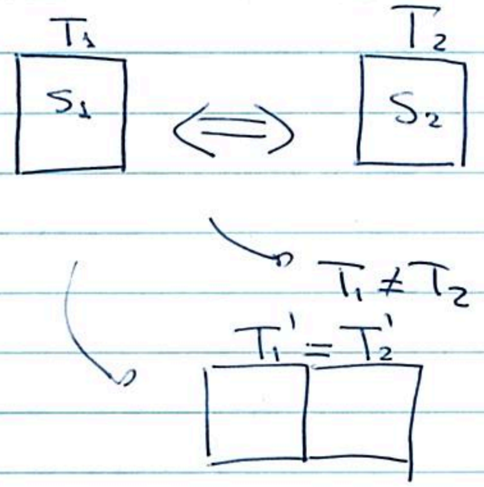
SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

1ª lei: $\Delta U = W + Q$.

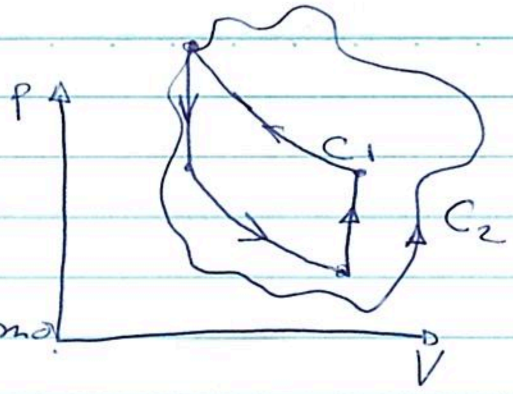


Porque?
$T_1' \neq T_2'$ não é possível no equilíbrio?

Além disso mesmo que a temperatura
$T_1' = T_2'$.
se separarmos S_1 e S_2
Porque não retornam a T_1 e T_2?
↳ irreversibilidade.

Eficiência com que trabalho pode ser convertido em calor e mais importante a eficiência com que calor pode ser convertido em trabalho.

Processos cíclicos

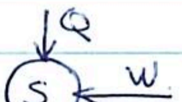


Processos em que estado inicial e final são os mesmos.

$\rightarrow \Delta U = 0 \therefore Q + W = 0$

$W = -Q$

a) Seja $Q > 0$ $W > 0$



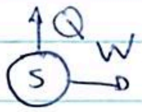
Se $W = -Q \neq -W$

$\therefore W = |W|,\ Q = |Q|$ $|W| \neq -|Q|$

$\therefore$ processo viola 1ª lei.

b) Similarmente se

$Q < 0$ e $W < 0$



$W = -Q \neq Q$

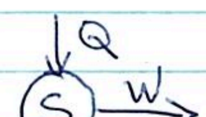
$\therefore W = -|W|;\ Q = -|Q|$ $-|W| \neq |Q|$

$\therefore$ processo tbm viola.

a) e b) são impossíveis.

c) $Q > 0$ e $W < 0$.

$W < 0$



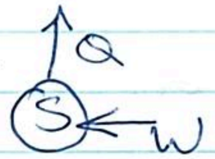
$W = -Q$

$W = -|W|$, $Q = |Q|$

$\therefore -|W| = -|Q| \rightarrow |W| = |Q|$

$\rightarrow$ possível.

d) $Q < 0$ e $W > 0$



$W = -Q.$

$W = |W|, \quad Q = -|Q|$

$|W| = -(-)|Q| \rightarrow |W| = |Q|$ ✓

tbem é possível.

∴ em processos cíclicos, o sistema deve absorver calor e realizar trabalho ou pela realização de trabalho no sistema, este libera calor.

Obs1: Note que é condição estritamente necessária que sistema retorne ao estado inicial.

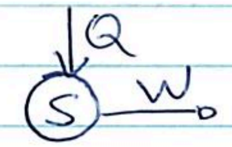
Obs: É impossível em um processo cíclico a realização de trabalho sobre ou pelo sistema sem troca de calor. Similarmente em um processo cíclico é impossível uma trasformação que permita apenas troca de calor sem a realização de trabalho.

Máquina térmica:

Sistema que através de um (ou vários) processo cíclico permite a interconversão entre calor e trabalho.

Eficiência térmica

Uma máquina térmica cuja única função é converter todo o calor fornecido em trabalho, como abaixo, sem rejeitar calor para o meio externo é uma máquina com eficiência térmica

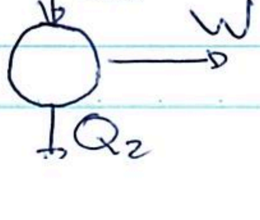


$$\eta = 100\%$$

todo Q fornecido $\longrightarrow W$.

É possível obter uma M.T. com $\eta = 100\%$?

Vamos supor que nem todo o calor absorvido seja convertido em trabalho, ou seja, que haja um calor residual rejeitado p/ o meio: Seja $Q_1 \equiv$ calor fornecido



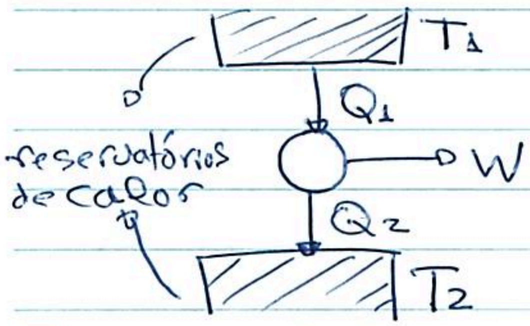
e $Q_2 \equiv$ calor rejeitado.

$$Q_1 = W + Q_2 \quad \text{(em processo cíclico)}.$$

$$\text{Eficiência} \equiv \eta \equiv \frac{}{\text{calor fornecido}} = \frac{W}{Q_1}$$

$$W = Q_1 - Q_2 \rightarrow \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Máquina de Carnot



$T_1 > T_2$

Processo cíclico (ciclo de Carnot)

i) sistema expande isotermicamente e reversivelmente à temperatura T_1 absorvendo calor Q_1.

ii) sistema expande adiabaticamente e reversivelmente, mudando sua temperatura de T_1 p/ T_2

iii) Sistema é comprimido isotermicamente e reversivelmente a temp. T_2 rejeitando calor Q_2

iv) Sistema é comprimido adiabaticamente e reversivel.

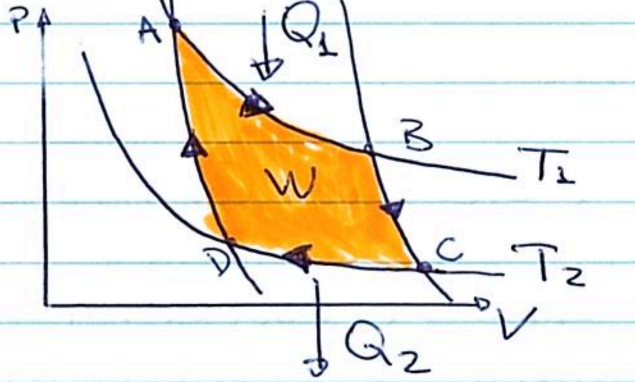
mente mudando sua temperatura de T_2 p/ T_1.

∴ Ciclo de Carnot consiste da interseção de duas curvas adiabáticas com duas isotermas.

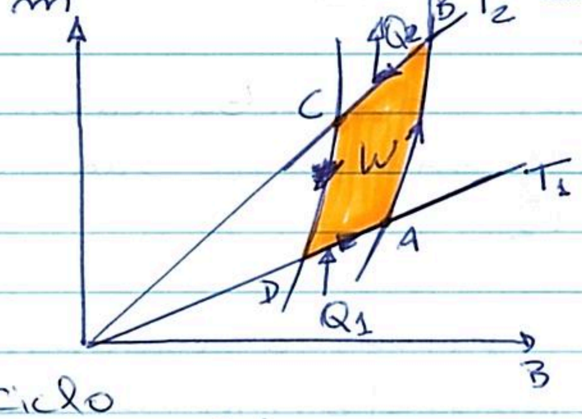
Em cada parte do ciclo trabalho é realizado pelo/ou sobre o sistema.
∴ Trabalho resultante realizado pelo sistema:

$$W = -\sum_i \oint X_i \, dx_i$$

↳ caso simples: 2 parametros p, V:



→ gás ideal.
$pV = RT$



2 parâmetros m, B
material paramagnético.

$\chi = a/T$ cte
↳ susceptibilidade magnética.

obs: ciclo reversível!

Obs p/ gás ideal — adiabática

$\to \delta Q = 0$, tinhamos que p/ $U = U(V,T)$.

$$\delta Q = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V^{(1)}} dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

$\to$ Veremos que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ p/ gás ideal

e

$pV = RT$

$\hookrightarrow R = C_p - C_v$

$\hookrightarrow$ relação de Mayer.

$$0 = C_v\, dT + p\, dV \quad (a)$$

$$T = \frac{pV}{R} = \frac{pV}{(C_p - C_v)} \quad (b).$$

dividindo (a) por $C_v T$:

$$\frac{1}{T} dT + \frac{p}{C_v T} dV = 0$$

com (b): $\frac{1}{T} dT + \frac{\cancel{p}}{\cancel{p} V C_v} (C_p - C_v)\, dV = 0$

$$\frac{1}{T} dT + \frac{(\gamma - 1)}{V} dV = 0 \quad (c)$$

$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} \equiv$ índice da adiabática.

integrando (c):

$$\ln(T) + (\gamma - 1)\ln(V) = \alpha$$

$\hookrightarrow$ cte.

$$\Rightarrow \ln(T) + \ln(V)^{(\gamma-1)} = \alpha$$

$$\ln(T V^{\gamma-1}) = \alpha.$$

$\Rightarrow$

$$T V^{\gamma-1} = \exp\alpha \equiv \beta \equiv \text{cte.}$$

$$\hookrightarrow T = \frac{pV}{R} \Rightarrow pV^{\gamma} = R \cdot \beta = \text{cte.}$$

$\therefore$ curva adiabática no plano (p,V) dada por

$$pV^{\gamma} = \text{cte}.$$

Obs. 2. Se uma máquina térmica realiza um ciclo reversível em que o calor é trocado a apenas duas temperaturas. (descritos por isotermas) necessariamente o ciclo será de Carnot já que os processos entre as 2 temperat. necessariamente são adiabáticos.

Obs Sabemos pelo teorema de equipartição que a energia interna de um gás de partículas não interagentes é dada por:

$$\bar{U} = \bar{K} = \frac{1}{2} k_B T \quad \text{por grau de liberdade}$$

$\therefore$ p/ um gás ideal $U = U(T)$ apenas.

Veremos uma derivação disso mais tarde.

Assim em um processo de expansão adiabática. como em $B \to C$ há uma mudança da temperatura e consequentemente mudança de energia interna.

Mas em $A \to B$ T é constante

$\therefore$ $\Delta U \equiv 0$ p/ um processo isotérmico p/ um gás ideal.

$\hookrightarrow dU = 0$

$$\delta W_1 = -\delta Q_1$$

$$Q_1 = \int_A^B \delta Q_1 = (-1) - \int_{V_A}^{V_B} p\, dV = +RT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$= RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Analogamente na compressão em $C \to D$ (isotérmica).

$$Q_2 = -W_2 = -RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = RT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

Estados em C e B estão na mesma curva adiabática

$$\therefore \; T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \equiv cte \qquad (1)$$

e de forma semelhante p/ D e A:

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \qquad (2)$$

Dividindo (1)/(2):

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}.$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

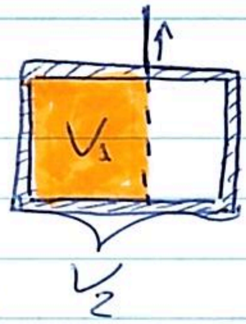
$$\rightarrow \frac{Q_1}{RT_1} = \frac{Q_2}{RT_2} \text{ ou } \boxed{\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}}$$

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

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \text{ p/ ciclo de Carnot}$$

2ª Derivação gás ideal. $U = U(T)$.

Expansão livre



$\delta W = 0$, $\delta Q = 0$

$\therefore$ $dU = \delta W + \delta Q = 0$

$\therefore$ U cte em expansão livre.

mas: temos a informação de que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \quad , \text{como} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -1$$

$$\rightarrow \quad -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

vimos que $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \rightarrow \frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

C_V bem comportada e finita $\rightarrow$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ $\therefore$ U não depende do volume similarmente.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\bigg|_p (H - pV) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= C_p \quad \text{se} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

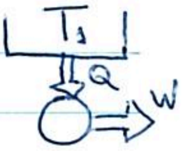
$$\therefore \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \rightarrow$$

$\therefore$ $U = U(T)$ somente.

2ª Lei (Enunciado de Kelvin)

"Processos nos quais o único resultado é a conversão completa de calor em trabalho são impossíveis."

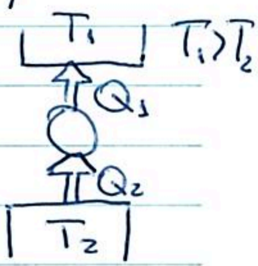
Ou seja, de acordo com isso.



$\eta = 100\%$ é impossível.

2º Lei (Enunciado de Clausius)

"Processos nos quais o único resultado é a transferência de calor de um corpo mais frio p/ um corpo mais quente são impossíveis."



1º consequência → $\eta \geq 0$

2ª → irreversibilidade.

Há uma tendência natural de calor ser transferido para corpos mais frios, partindo de corpos mais quentes.
O inverso nunca foi observado, se nenhuma ação externa (realização de trabalho) não for realizada.

Vamos provar a equivalência dos enunciados de Kelvin e Clausius p/ a 2ª lei.

A prova será por absurdo. Isto é, assumimos que um dos enunciados não é válido e mostramos que o outro tbém não é.

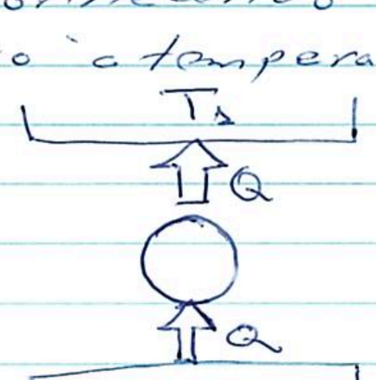
Violação do enunciado de Clausius:

Começamos por este enunciado por ser mais intuitivo e facilmente de ser verificado empiricamente.

Você já viu um corpo frio ser resfriado ainda mais por estar em contato térmico com outro corpo mais quente sem a realização de um trabalho externo?

Suponha uma máquina térmica que viole o enunciado de Clausius, extraindo calor Q_2 de um reservatório a temperatura T_2 e fornecendo calor Q_1 p/ um reservatório a temperatura T_1 /

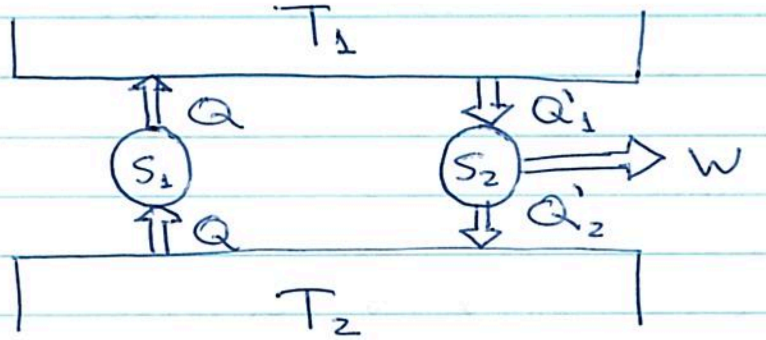
$T_1 > T_2$



Como $\Delta U = 0$ e $W = 0$

$\rightarrow Q_1 = Q_2 = Q$

Agora colocamos outra máquina térmica ~~...~~ em contato com os reservatórios térmicos 1 e 2.



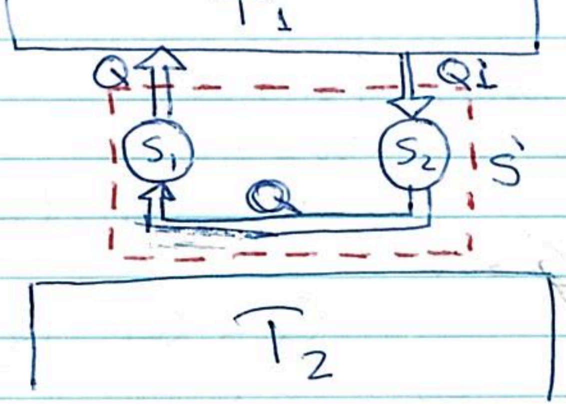
Em um dado momento S_1 transfere Q do reservatório 1 p/ 2

No mesmo momento S_2 absorve Q'_1 do res. 1 e rejeita Q'_2 p/ o res. 2.

p/ $\Delta U_2 = 0$

$$W = -(Q'_1 - Q'_2)$$

Q'_1 e Q'_2 quaisquer, inclusive quando $Q'_2 = Q$, o calor transferido de 2 p/ 1 por S_1

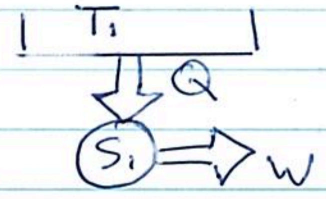


Efetivamente este caso é como se S_2 fornece Q p/ S_1.

S_1 e S_2 em conjunto formam uma maq. térmica S' que retira calor $(Q'_1 - Q)$ do res. a T_1 e realiza trabalho $W = (Q'_1 - Q)$

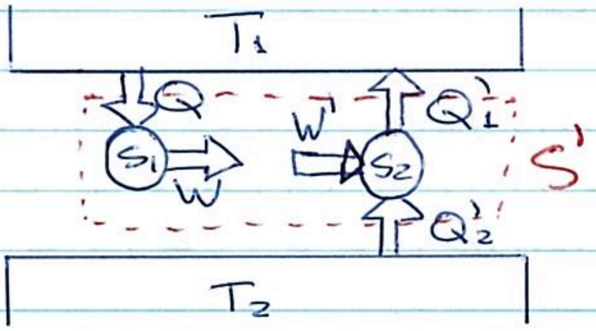
Claramente S' viola o enunciado de Kelvin p/ a 2ª lei. ∎

Similarmente considere que exista uma máquina que viole o enunciado de Kelvin p/ a 2ª lei:



/ $W = -Q$.

Agora acoplamos uma máquina que através da realização de trabalho externo retire calor do res. a T_2 p/ transferir a T_1 (um refrigerador).



$\rightarrow W' = Q'_2 - Q'_1$

Podemos usar S_1 p/ fornecer trabalho W' ajustando W / $W = W'$

$W' = Q'_2 - Q'_1$

Nesse caso como

$Q = Q'_1 - Q'_2$

ou $Q'_2 = Q'_1 - Q = -(Q - Q'_1)$

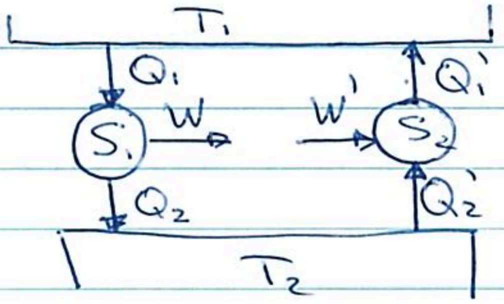
Ej. S' retira Q'_2 de res. a T_2 e fornece Q'_2 p/ T_1 /

$T_1 > T_2$ ... viola enunciado de Clausius

Assim a verdade de qualquer um desses enunciados é condição necessária e suficiente p/ a verdade do outro.

Ajustes de ciclos de máquinas térmicas

em um ciclo S_1 absorve um resultante de $Q = (Q_1 - Q_2)$ de calor e realiza trabalho W



S_2 através de trabalho externo W' absorve o resultante $Q' = (Q_2' - Q_1')$ de calor.

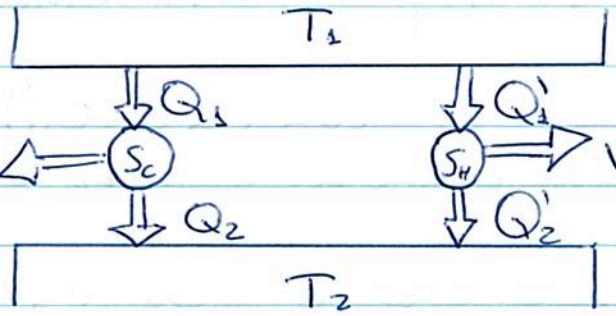
Nem sempre W' é igual a W em um ciclo mas se considerarmos n ciclos de S_1 e n' ciclos de S_2 (n, n' inteiros)/

$\frac{n}{n'}$ seja tal que $nQ - n'Q' = 0$
e trocando formalmente o calor resultante $n'W' - nW$ com meio.

TEOREMA DE CARNOT

"Nenhuma máquina térmica operando entre 2 reservatórios pode ser mais eficiente do que uma máquina de Carnot operando entre os mesmos 2 reservatórios."

Vamos provar por contradição.
Seja a máquina de Carnot S_C, e uma outra máquina S_H de eficiência maior operando entre T_1 e T_2 : $T_1 > T_2$



$W = Q_1 - Q_2$
ou
$Q_2 = Q_1 - W$

$W' = Q_1' - Q_2'$
ou
$Q_2' = Q_1' - W'$

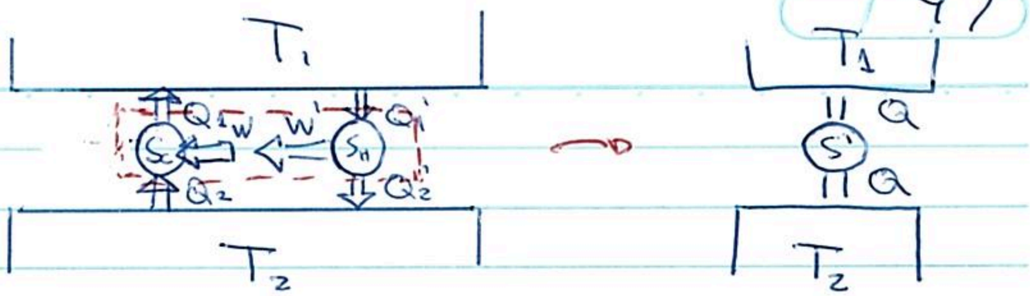
se S_H é mais eficiente que S_C

$$\eta_H > \eta_C \rightarrow \frac{W'}{Q_1'} > \frac{W}{Q_1}$$

Como S_C é reversível podemos usá-la como um refrigerador utilizando o trabalho executado por S_H /

$$W = W' \rightarrow Q_1' < Q_1$$

$$Q \equiv Q_1 - Q_1' > 0$$



→ Como $|Q_2| = |Q_1 - W|$ e
$|Q_2'| = |Q_1' - W|$

→ $Q_2 - Q_2' = Q_1 - Q_1' = Q$.
∴ Máquina S' retira calor de res. a T_2 e transfere p/ res a temp. T_1 / $T_1 > T_2$
↳ viola 2ª lei (Clausius)

↳ não impossível. → $\eta_H > \eta_C$ é impossível.

Prova alternativa:
Se ciclos das máquinas S_C e S_H forem ajustados / $Q_1 = Q_1'$

→ $\eta_H > \eta_C$ $W' > W$

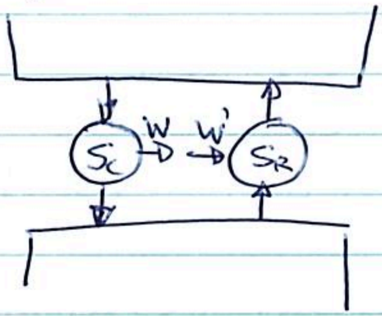
recortando S_C como refrigerador. a máquina S'' gera. absorve. $Q = Q_2 - Q_2'$ de calor de res a T_2 e gera trabalho $W' - W' = (\cancel{Q_1'} - Q_2') - (\cancel{Q_1} - Q_2)$

$= Q = Q_2 - Q_2'$
∴ viola 2ª lei (Kelvin)

Corolário: Agora vamos supor uma outra máquina R, mas reversível.

Vimos pela prova do teorema de Carnot que $\eta_C \geq \eta_R$ (a)

Vamos agora reverter o processo tal que: A máquina de Carnot gere o trabalho necessário p/ funcionar a máquina S_R.



obtemos que necessariamente $\eta_R \geq \eta_C$ (b)

p/ satisfazer (a) e (b) simultaneamente, se e somente se $\eta_R = \eta_C$

↳ "Todas as máquinas reversíveis operando entre os mesmos reservatórios térmicos, têm a mesma eficiência."

Vimos que a eficiência da máquina de Carnot é $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Portanto p/ uma máquina reversível $\forall$

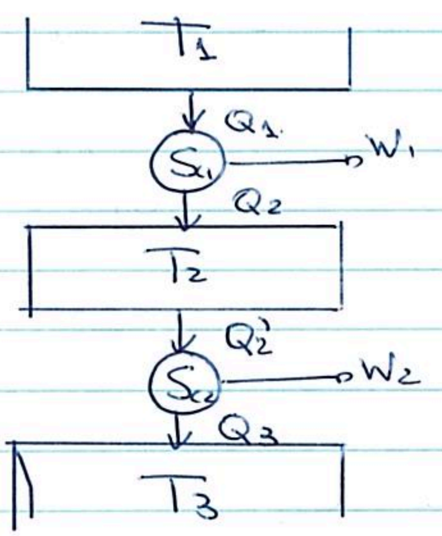
$$\eta_R = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(T_1, T_2)$$

Obs. Máquina de Carnot

↳ máquina reversível trocando calor apenas com 2 reservatórios térmicos. (a 2 temperaturas somente).

Uma máquina reversível pode ser mais complicada que isso, trocando calor em outros estágios.

Considere 2 máquinas de Carnot S_{c_1} e S_{c_2}:



Ajustando os ciclos / Q_2 rejeitado por S_{c_1} seja igual a Q_2' fornecido a S_{c_2}:

$$Q_2 = Q_2'$$

temos que:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) \, ; \quad \frac{Q_2'}{Q_3} = f'(T_2, T_3)$$

mas como $Q_2 = Q_2'$ o res. a T_2 é supérfluo:

$\therefore \; \dfrac{Q_1}{Q_3} = f''(T_1, T_3)$ forma uma nova máquina de Carnot

Como $\dfrac{Q_1}{Q_3} = \dfrac{Q_1}{Q_2}\dfrac{Q_2'}{Q_3} \Rightarrow f''(T_1, T_3) = f(T_1, T_2)\, f'(T_2, T_3)$

Como $f''(T_1, T_3)$ ñ depende de T_2:

seja f / $f = \dfrac{\theta_1(T_1)}{\theta_2(T_2)}$

$0 \le f(T_i, T_j) \le 1$

$f(T, T) = 1$

$\therefore \dfrac{\theta_1(T_1)}{\theta_3(T_3)} = \dfrac{\theta_1(T_1)}{\theta_2(T_2)} \dfrac{\theta_2(T_2)}{\theta_3(T_3)}$

$\theta(T) \equiv$ temperatura termodinâmica.

↳ A razão das temperaturas termodinâmicas do 2 reservatórios é igual à razão da quantidade de calor trocada, com esses reservatórios, por uma máquina reversível operando entre eles.

∴ Em termos de máquinas reversíveis:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

Como $\dfrac{\theta_2}{\theta_1} = 1 - \eta$ ou $\dfrac{\theta_2}{\theta_1} = \dfrac{Q_2}{Q_1}$ → Escala de temp. termodinâmica é equivalente a adotar a razão de calores do ciclo de Carnot como propriedade termodinâmica

$0 \le \dfrac{Q_2}{Q_1} \le 1 \rightarrow 0 \le \dfrac{\theta_2}{\theta_1} \le 1$