

5

ANEXO

A5.1 2º PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

A5.1.1 Introdução

*The moving finger writes; and having writ,
Moves on: nor all your piety nor wit
Shall lure it back to cancel half a Line
Nor all your tears wash out a word of it.*

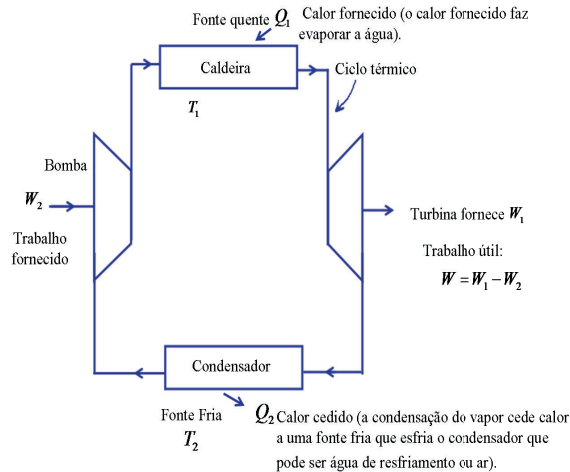
Omar Khayyam, Rubayat – tradução de Fitzgerald

Do sublime ao pragmático medeia o 2º princípio.

Toda máquina térmica funciona entre uma fonte de calor e um absorvedor a baixa temperatura, fornecendo trabalho útil e absorvendo trabalho para bombear o fluido da fonte fria para a fonte quente.

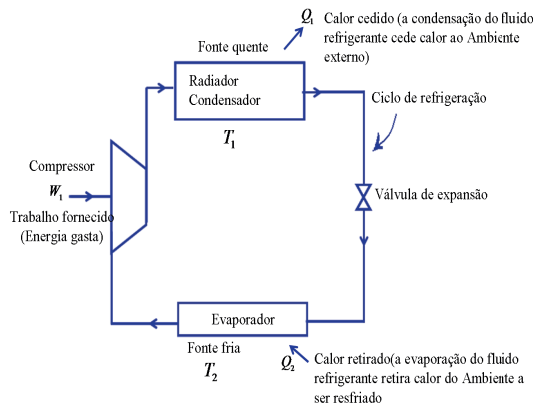
Por exemplo:

$$Q_1 > Q_2 \quad \text{Temperaturas: } T_1 > T_2$$



$W_1 > W_2$ Isto é, a máquina térmica só funciona à custa da troca de calor entre fonte quente e fria, fornecendo trabalho útil.

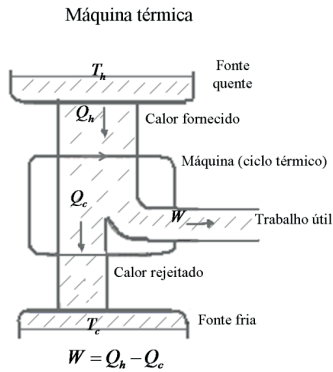
Toda máquina de refrigeração consome trabalho para comprimir um fluido que retira calor de uma fonte fria e rejeita calor para uma fonte quente.



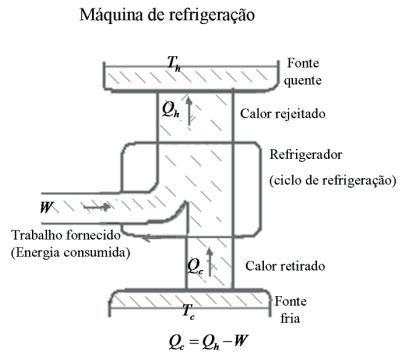
$$Q_1 > Q_2 \quad T_1 > T_2$$

Isto é, a máquina de refrigeração só funciona à custa de energia fornecida ao Compressor, bombeando calor de uma fonte fria para uma fonte quente.

Outra visão do 2º Princípio:



O que interessa à máquina térmica é obter trabalho útil, recebendo calor de uma fonte quente e rejeitando calor para uma fonte fria.

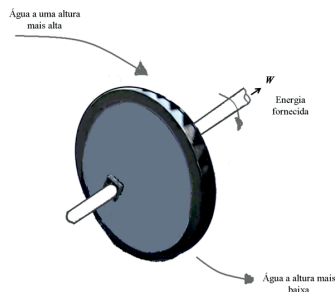


O que interessa à Máquina de refrigeração é retirar calor de uma fonte fria, bombeando o calor para uma fonte quente graças ao fornecimento de energia.

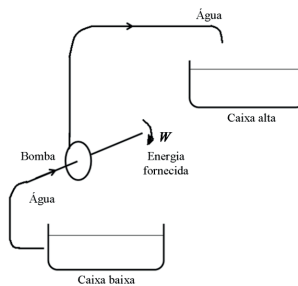
Referência: Haliday, Resnick, Walker. v. 2
Fundamentals of Physics

A5.1.2 Analogia hidráulica

A roda hidráulica recebe água de uma altura mais alta e rejeita água a uma altura mais baixa, fornecendo energia no eixo da roda.



Uma bomba eleva água de uma caixa mais baixa para uma caixa mais alta à custa de energia fornecida.

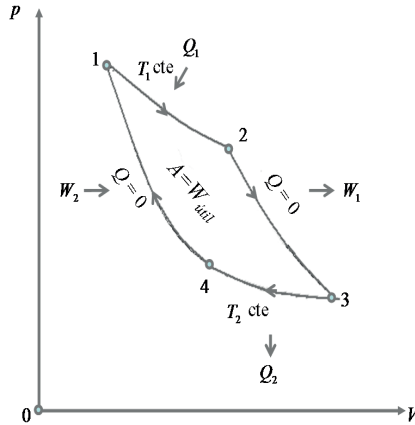


Referência: G. Gamow. Biography of Physics

A.5.1.3 Ciclo de Carnot

Nicolas Carnot (1796-1832) enunciou o 2º princípio da termodinâmica em 1824, assim, denominamos este ciclo em sua homenagem.

Carnot imaginou um ciclo formado por:



1. Um processo isotérmico de 1 a 2 em que o fluido (no caso, o gás perfeito) recebe calor Q_1 .
2. Um processo adiabático ($Q=0$) em que o fluido se expande fornecendo trabalho W_1 (processo 2 a 3).
3. Um processo isotérmico, 3 a 4, em que o fluido rejeita o calor Q_2 .
4. Outro processo adiabático, 4 a 1, em que o fluido é comprimido, consumindo o trabalho.

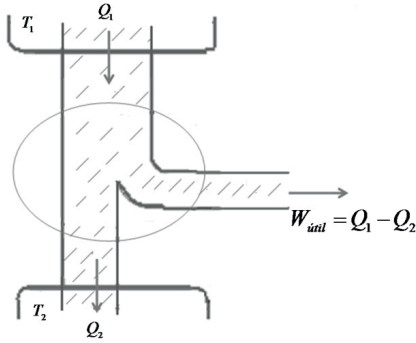
Trabalho útil: $W_{\text{util}} = Q_1 - Q_2$, é fornecido pela área interna A da Figura “1234” do gráfico pV, ver o gráfico pV do Anexo 4, Secção A 4 .2.1, indicado por 0a, sob o título “Diagrama indicador”.

Trabalho útil: $W_{\text{util}} = W_1 - W_2$

Rendimento:

$$\eta = \frac{W_{\text{util}}}{\text{Calor fornecido}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

Diagrama de fluxo:



O trabalho executado na expansão isotérmica 1 a 2 é devido ao fornecimento de calor Q_1 .

$$W_{12} = \int_1^2 p dV, \text{ pela Lei dos Gases perfeitos: } pV = mRT \Rightarrow p = mRT/V$$

$$\therefore W_{12} = mRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = mRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$W_{12} = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 J$$

Na compressão isotérmica de 3 a 4, da mesma forma como em 1 a 2, obtemos:

$$W_{34} = mRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_2 J$$

Substituindo em 1, teremos:

$$\text{Rendimento: } \eta = \frac{mR \left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right)}{mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (2)$$

Das Equações 0 e 3 do Anexo A4, podemos escrever o 1º princípio em equação diferencial como:

$$dQ = dU + p dV/J$$

Quando o processo for a volume constante $dQ = dU = mc_v dT$, sendo c_v , calor específico em volume constante.¹

Se o processo for em pressão constante: $mc_p dT = mc_v dT + p dV/J$

Chamando c_p , calor específico em pressão constante.

Pela Lei dos gases perfeitos: $p dV = m R dT$, substituindo na equação anterior:

$$c_p dT = c_v dT + \frac{R dT}{J} \Rightarrow c_p - c_v = R/J$$

Pelo processo adiabático, $dQ = 0 \quad \therefore 0 = c_v dt + p dV/J$

Como $p = mRT/V \Rightarrow 0 = mc_v dt + m \frac{RT}{J} \frac{dV}{V} \Rightarrow 0 = c_v \frac{dT}{T} + (c_p - c_v) \frac{dV}{V}$

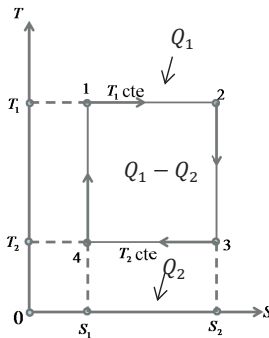
Chamando $k = C_p/C_v : 0 = \frac{dT}{T} + (k - 1) \frac{dV}{V}$ integrando:

$$\ell n T + (k - 1) \ell n V = \text{cte}_1 \Rightarrow \ell n(TV^{k-1}) = \text{cte}_1 \quad \text{ou} \quad TV^{k-1} = \text{cte}_2$$

$\therefore T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_2^{k-1}$ na adiabática 2 a 3. Da mesma forma para a adiabática 4 a 1:

$$T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1}, \text{ logo: } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{k-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{k-1}$$

$\therefore \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$, substituindo em 2:



$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ comparando com}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \text{ obtemos: } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Pode-se provar que o ciclo de Carnot é o de maior rendimento possível nas mesmas temperaturas extremas T_1 e T_2 . Isto é: para qualquer máquina térmica: $\eta \leq \eta_{\text{Carnot}}$.

¹ Definição de calor específico: calor por unidade de massa e por unidade de temperatura, matematicamente: $c = Q/m\Delta T$.

² Pelo gráfico TS, podemos visualizar: $(Q_1 - Q_2)$; veremos adiante em Entropia, Equação 3, que a área "1234": $Q_1 - Q_2 = \int_1^2 T dS - \int_3^4 T dS$, $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$ e $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$.

A5.1.4 Temperatura absoluta

Lord Kelvin (William Thomson, 1824-1907) deduziu uma escala energética de temperatura, independente da substância termodinâmica.

$$\text{Para qualquer ciclo: } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Para um ciclo de Carnot (reversível):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

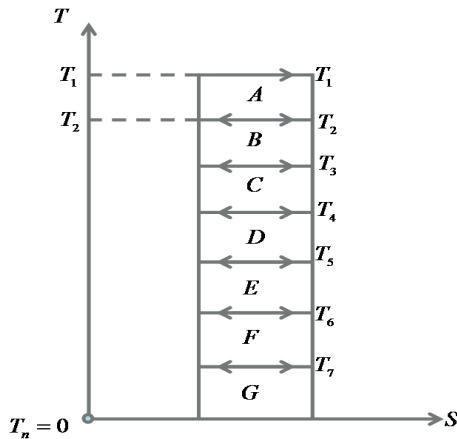
Trabalho de uma máquina de Carnot A:

$$W = \eta Q_1 = \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) Q_1 = \frac{Q_1}{T_1} (T_1 - T_2)$$

$$\text{Logo: } \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (2a)$$

Se o calor for descarregado reversivelmente a uma segunda máquina de Carnot B, o trabalho será:

$$W = \eta Q_2 = \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2} \right) Q_2 = \frac{Q_2}{T_2} (T_2 - T_3)$$



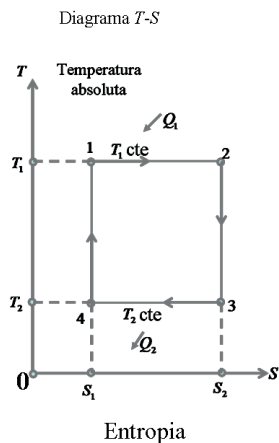
Se o trabalho realizado por cada máquina for o mesmo, podemos igualar W e concluir que:

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3$$

$$\text{Pois } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

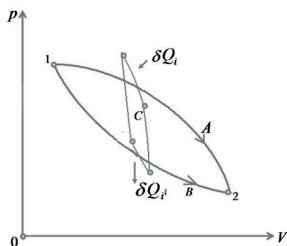
Concluimos que: $T_3 - T_4 = T_4 - T_5$.

A grandeza do intervalo é proporcional ao trabalho e, portanto podemos definir qualquer tamanho de intervalo, $^{\circ}F$ ou $^{\circ}C$.



Entropia

Sejam dois processos A e B entre os estados 1 e 2. Entre cada duas adiabáticas e duas isotérmicas, temos um ciclo de Carnot:



$$\frac{\delta Q_i}{T_i} = \frac{\delta Q_{i'}}{T_{i'}} \quad ^3$$

³ Pela demonstração anterior da Equação 2a.

genérico para

$$i = 1 \quad \text{até} \quad i = n \quad \text{e} \quad i' \quad \text{idem.}$$

(Subdividindo o ciclo 1A 2B em ciclos de Carnot elementares C.)

$$\frac{\delta Q_b}{T_b} = \frac{\delta Q_{b'}}{T_{b'}} \quad i = b \quad \text{e} \quad i' = b' \quad \text{etc. somando membro a membro teremos:}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = \sum_{i'=1}^n \frac{\delta Q_{i'}}{T_{i'}}$$

Levando ao limite:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i'=1}^n \frac{\delta Q_{i'}}{T_{i'}}$$

Que nos fornece as integrais

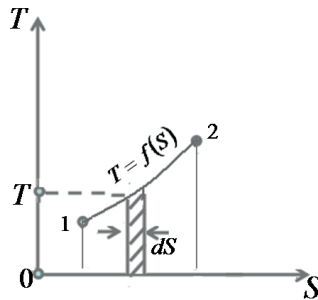
$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S = S_2 - S_1$$

Chamamos: $dS = \frac{\delta Q}{T}$ de entropia elementar, e como a variação entre os pontos 1 e 2 é constante, temos que S é uma propriedade, portanto, uma função de ponto. dS é uma variável exata e T é um fator integrante que transforma a diferencial δQ não exata em uma variável exata dS .

Em consequência da definição de entropia, obtemos para um processo entre os estados 1 a 2:

$$\delta Q = TdS$$

Integrando: $\int_1^2 \delta Q_{12} = \int_1^2 T dS_{12} = Q_{12} \quad (3)$



Calor fornecido no processo 1 a 2.

Isso significa que o calor fornecido no processo 1 a 2 pode ser determinado pela área sob a curva $T = f(S)$ entre os pontos 1 e 2, cujas coordenadas são as funções de ponto, isto é, cada ponto tem um determinado valor das propriedades temperatura absoluta e entropia:

Ponto1: T_1, S_1

Ponto2: T_2, S_2 .

A5.1.5 Processo reversível

É aquele que, após realizado, possa por qualquer meio, restaurar o sistema e sua vizinhança exatamente nos mesmos estados antes do processo.

Essa definição é geral e não especifica condições físicas necessárias para a reversibilidade. A 2ª lei necessita, e a experiência confirma, que a presença de certas condições específicas durante um processo tornarão o mesmo irreversível. Entre essas condições estão:

- 1- Transferência de calor por uma diferença finita de temperatura.
- 2- Falta de equilíbrio de pressão entre o sistema e suas paredes confinantes.
- 3- Expansão livre. Expansão de um sistema para um volume maior na ausência de trabalho feito pelo sistema.
- 4- Atrito, sólido ou fluido (e resistência elétrica).
- 5- Transferência de trabalho de roda de pás para um sistema.

Processos reversíveis existem somente como casos-limite aos quais processos reais possam se aproximar em um maior ou menor grau.

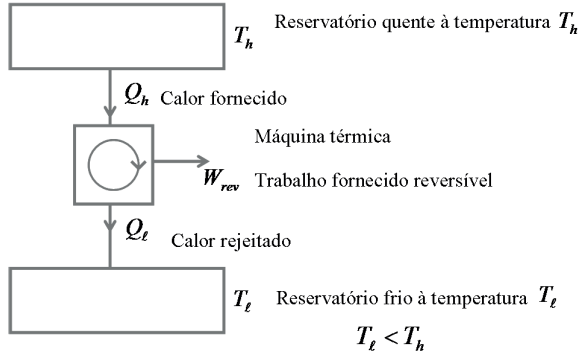
Um ciclo reversível é aquele composto de processos reversíveis.

O exemplo clássico é o ciclo de Carnot, que consiste de dois processos isotérmicos reversíveis e dois processos adiabáticos ($Q = 0$) reversíveis.

Referência: Mooney

A5.1.6 Desigualdade de Clausius

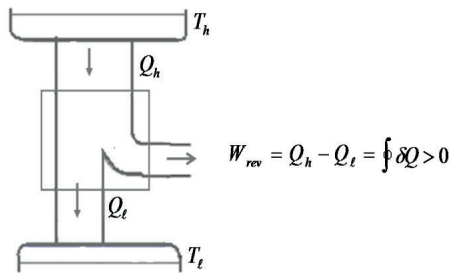
Seja um ciclo de Carnot:



Transferência de calor: $\oint \delta Q = Q_h - Q_l > 0$

T_h e T_l são constantes e como o ciclo é reversível:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_l}{T_l} = S_{inicial} - S_{final} = S_{ini} - S_{fin} = 0$$

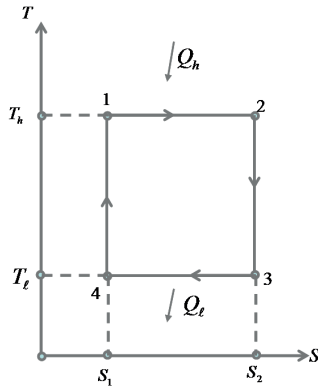


Como a entropia é uma propriedade, sua diferencial é exata: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Sendo propriedade, o processo “12341” que é um ciclo, o valor de $S_1 = S_4$ e, portanto

$$S_1 - S_4 = \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_l}{T_l} =$$

$$= S_{inicial} - S_{final} = S_{ini} - S_{fin} = 0$$



Seja uma máquina térmica cíclica irreversível, operando entre as mesmas temperaturas T_h e T_t e recebendo a mesma quantidade de calor Q_h .

O trabalho desse ciclo é $W_{ir} < W_{rev}$

Logo: $Q_h - Q_{t_{ir}} < Q_h - Q_{t_{rev}}$

Portanto: $\oint \delta Q = Q_h - Q_{t_{ir}} > 0$

$$\text{E: } \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_{t_{ir}}}{T_t} < \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_{t_{rev}}}{T_t} = 0$$

Pois: $Q_{t_{ir}} > Q_{t_{rev}}$ já que: $W_{ir} < W_{rev}$

Então: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ Desigualdade de Clausius

Será < 0 quando o ciclo for irreversível e $= 0$ quando for reversível.

Como, na realidade, os ciclos são irreversíveis: $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

Referência: Van Wylen e Sonntag
Fundamentos da Termodinâmica Clássica, Blucher

No limite, quando o trabalho fornecido pelo ciclo irreversível tende a zero: $\oint \delta Q = 0$ e $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

Assim, em geral temos: $\oint \delta Q \geq 0$ e $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ (1)

Para ciclos irreversíveis.

Podemos, então, afirmar que para ciclos irreversíveis: $\oint \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_p = 0$ sendo ΔS_p (2)

o acréscimo de entropia devido às perdas provocadas pelas irreversibilidades.

Referência: V. Faires

Resumindo: como δQ não é diferencial exata, há duas maneiras de se obter uma diferencial exata com δQ . Uma é subtrair de δQ a diferencial inexata δW . Essa diferença é a diferencial exata dU , da energia interna. Essa é a expressão matemática do 1º princípio: $\delta Q - \delta W = dU$.

Outra consiste em dividir δQ_{rev} pela temperatura absoluta T , que é um fator integrante. O quociente é a diferencial exata dS , da entropia. Isso constitui a expressão matemática do 2º princípio: $\frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS$.

Referência: Lee e Sears,
Termodinâmica, ao Livro Técnico.

Van Wylen Sonntag, já mencionado.

