

Segunda Lei da Termodinâmica

Para que possamos entender o enunciado da 2ª lei, devemos ter alguns conceitos básicos.

1. Transformações reversíveis e irreversíveis

Transformações reversíveis são aquelas que se realizam em ambos os sentidos, podendo voltar ao estado inicial de maneira espontânea sem que haja mudança ou participação do meio.

Pense na seguinte situação: derrama-se uma gota de tinta vermelha em um pouco de água. Em uma transformação reversível a gota depois de dissolvida na água, voltaria espontaneamente a se formar de novo, ou seja, a tinta diluída na água iria de maneira espontânea dar origem a gota inicial. Ora, no nosso dia a dia, isto não ocorre, pois, no início sabe-se onde está a tinta, mas no fim não há uma separação entre a água e a tinta, ou seja, a desordem do sistema é maior no fim do processo. O processo é irreversível, isto é, de forma espontânea não é possível observar o processo inverso, em que a tinta misturada com toda a água, voltaria a formar uma gota. Sendo assim, no nosso cotidiano dizemos que as transformações são irreversíveis acarretando em estados de desordem cada vez maiores.

Em termodinâmica também existem processos irreversíveis, como é o caso do estabelecimento de equilíbrio térmico entre dois corpos a temperaturas diferentes.

Considere dois objetos colocados em contacto térmico, estando inicialmente um objeto a uma temperatura superior à do outro. No final, o sistema formado pelos dois objetos está todo à mesma temperatura, uma vez que houve a passagem espontânea de energia sob a forma de calor, do objeto a temperatura superior, para o objeto com menor temperatura.

O processo inverso não se verifica: um sistema de dois objetos à mesma temperatura, não evolui espontaneamente de modo a que ambos fiquem com temperaturas diferentes. Mas, em determinadas condições podemos efetuar uma transformação para que ela ocorra de maneira reversível (veja, não é condição cotidiana). Por exemplo, se fizermos com que um gás sofra uma compressão lenta de modo que, em cada instante, o sistema permaneça em equilíbrio termodinâmico. Nos gases quando realizamos uma transformação de maneira muito lenta, (de maneira quase estática) o processo poderá ser invertido e o gás voltar ao estado inicial, passando pelos mesmos estados intermediários, sem que ocorram modificações no meio exterior.

2. Entropia

È a tendência a desorganização. Isto é, quanto maior é o estado de desorganização, tanto maior é a entropia, quanto menos extensa for a desorganização, menor é a entropia. De fato, como estabelece a termodinâmica, à temperatura de zero absoluto quando todas as vibrações atômicas e movimento param, a entropia é nula, porque não há movimento desordenado.

É um fato observado que, através do Universo, a energia tende a ser dissipada de tal modo que a energia total utilizável se torna cada vez mais desordenada e mais difícil de captar e utilizar.

Quando conduzimos um carro a energia armazenada na gasolina é convertida em calor por combustão e, depois, em energia mecânica, no motor. A energia mecânica, ordenada, assim produzida, dá origem ao movimento controlado e ordenado do carro. Mas parte dessa energia foi irrevogavelmente dissipada sob a forma de calor, na estrada, como resultado do atrito dos pneus, no aquecimento do ar por meio da exaustão de gases e para vencer a resistência do vento. Perdemos essa energia para sempre. Podemos então concluir que nos processos naturais, como existe sempre uma parcela de energia dissipada na forma de calor (energia desorganizada), a entropia tende a crescer continuamente, ou seja, a energia total do Universo tende a se tornar cada vez mais desordenada. Sendo assim, a cada transformação de energia, a parcela de energia indisponível aumenta.

OBS. Com estes conceitos, podemos então dizer que a segunda lei indica que as transformações naturais ocorrem de maneira irreversível, levando a um aumento da entropia do Universo.

A segunda lei da Termodinâmica determina o sentido da evolução dos processos termodinâmicos. Essa lei pode ser formulada em termos da entropia. A entropia de um sistema isolado nunca decresce: não se altera nos processos reversíveis e aumenta nos processos irreversíveis que ocorrem dentro do sistema. O estado de equilíbrio termodinâmico do sistema é o estado de máxima entropia

Porém, o nosso senso comum nos leva a formular uma pergunta:

Se a entropia nunca diminui como é possível a formação de gelo? A entropia da água diminui quando ela passa ao estado sólido!!! Será esta uma incompatibilidade da teoria? A chave aqui é a palavra "Universo". A entropia pode diminuir em algumas coisas se aumentar em outras. Assim se explica a formação de gelo! Se colocares água a 20°C no congelador a -5°C, o calor flui da água para o congelador, aumentando a entropia do sistema e diminuindo a entropia da água. Na verdade, a entropia total do universo aumenta.

Se a formação do gelo fosse um processo natural, o Segundo Princípio da Termodinâmica seria violado. Mas isso não acontece. O congelador não funciona se não lhe fornecermos energia para que o motor funcione, acabando por produzir calor que se dispersa pela cozinha, aumentando a entropia total do Universo.

A segunda lei se usa normalmente como a razão por a qual não se pode criar uma máquina de movimento perpétuo (moto contínuo).

Essa lei tem sido expressada de muitas maneiras diferentes como as que se seguem abaixo:

1. "É impossível construir uma máquina, operando em ciclos, cujo único efeito seja retirar calor de uma fonte e convertê-lo integralmente em trabalho."

Enunciado de Carnot

2.É impossível a construção de um dispositivo que, por si só, isto é, sem intervenção do meio exterior, consiga transferir calor de um corpo para outro de temperatura mais elevada

Enunciado de Clausius.

3.É impossível a construção de um dispositivo que, por si só, isto é, sem intervenção do meio exterior, consiga transformar integralmente em trabalho o calor absorvido de uma fonte a uma dada temperatura uniforme.

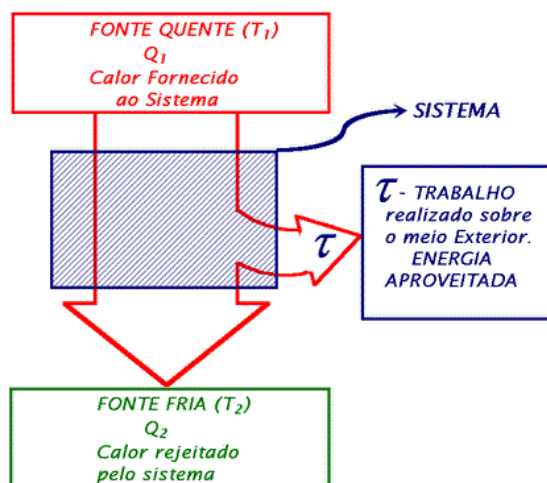
Enunciado de Kelvin-Planck.

Máquinas Térmicas

São dispositivos que utilizam calor para realizar trabalho.

As máquinas térmicas retiram calor de uma fonte quente(Q_1) realizando trabalho(τ) e rejeitam calor para uma fonte fria (Q_2).

Siga o esquema abaixo:



Fazendo um balanço energético temos:

$$Q_1 = \tau + Q_2$$

Então: $\tau = Q_1 - Q_2 \Rightarrow$ (quanto maior a diferença entre o calor recebido da fonte quente e o rejeitado para a fonte fria, maior o trabalho realizado).

Através da relação acima, podemos determinar o rendimento de uma máquina térmica. Sabemos que rendimento (n) indica o percentual utilizado da energia que foi recebida. Sendo assim,

$$n = \frac{\text{Energia útil}}{\text{Energia total}}$$

$$n = \frac{\tau}{Q_1}$$

Como $\tau = Q_1 - Q_2$ então :

$$n = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Ou seja,

$$n = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Ciclo de Carnot

O Ciclo de Carnot foi proposto em 1824 e consiste no ciclo ideal mais importante da termodinâmica.

Este foi idealizado, como o próprio nome indica, pelo físico francês Nicolas Leonard Sadi Carnot. e tem funcionamento apenas teórico (ainda não foi possível criar uma Máquina de Carnot).

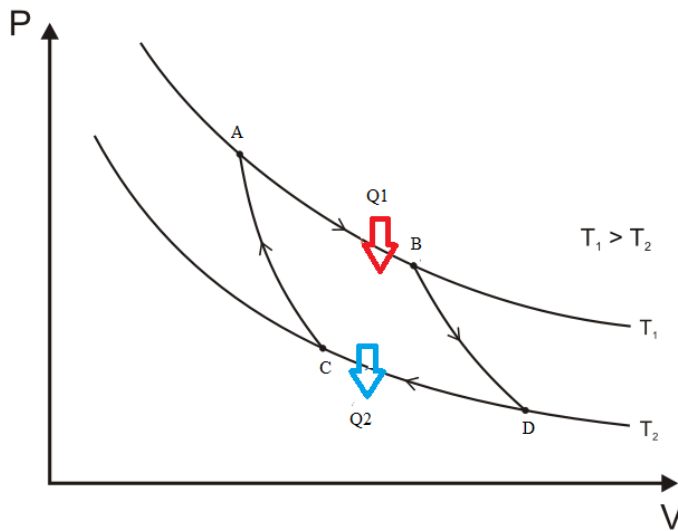
Este ciclo consiste em submeter um gás, colocado no interior de um recinto fechado, reversivelmente, a uma série de quatro transformações (mudanças de estado) que consistem em duas expansões (uma isotérmica e uma adiabática) seguidas de duas contrações (uma isotérmica e uma adiabática). O ciclo desta forma permite menor perda de energia (Calor) para o meio externo (fonte fria) ou seja, se uma máquina térmica funcionasse segundo o Ciclo de Carnot, obteriam máximo rendimento possível trabalhando entre dadas temperaturas da fonte quente e da fonte fria (mas o rendimento nunca chega a 100%). sendo assim, o rendimento de uma máquina que opera segundo o

ciclo de carnot, depende exclusivamente das temperaturas das fontes quente(T_1) e fria (T_2) ou seja:

$$n = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Outra observação importante é que neste ciclo como o rendimento só depende das temperaturas das fontes, o rendimento seria o mesmo qualquer que fosse o fluido trabalhante.

Vejamos abaixo como ele se desenvolve.



Por questões didáticas, a figura representa o ciclo de Carnot para um gás ideal, e percorrido em um certo sentido, embora qualquer substância possa ser levada a executar um ciclo de Carnot e o sentido possa ser invertido.

- A-B: Expansão isotérmica (T_2 constante). O sistema recebe a quantidade de energia Q_2 na forma de calor e realiza trabalho τ_{AB} contra a vizinhança.
- B-C: Expansão adiabática (T_2 para T_1). O sistema não troca energia na forma de calor, mas realiza trabalho τ_{BC} contra a vizinhança.
- C-D: Compressão isotérmica (T_1 constante). O sistema perde a quantidade de energia Q_1 na forma de calor e recebe trabalho τ_{CD} da vizinhança.
- D-A: Compressão adiabática (T_1 para T_2). O sistema não troca energia na forma de calor, mas recebe trabalho τ_{DA} da vizinhança.

É comum dizer-se que o sistema submetido ao ciclo de Carnot absorve a quantidade de energia Q_2 de uma fonte quente (reservatório térmico à temperatura T_2) e perde a quantidade de energia Q_1 para uma fonte fria (reservatório térmico à temperatura T_1).

Para o ciclo completo, $\Delta U = 0$, ou seja:

$$\Delta U_{BC} = -\Delta U_{DA}$$

$$\Delta U_{BC} + \Delta U_{DA} = 0$$

τ_{ciclo} é o trabalho total realizado pelo sistema contra a vizinhança:

$$\tau_{\text{ciclo}} = \tau_{AB} + \tau_{BC} + \tau_{CD} + \tau_{DA}$$

$$\tau_{\text{ciclo}} = Q_1 - \Delta U_{BC} - Q_2 + \Delta U_{DA}$$

$$\tau_{\text{ciclo}} = Q_1 - Q_2$$

Leitura complementar

Máquinas frigoríficas

Segundo o postulado de Clausius, é impossível transferir energia sob a forma de calor de forma espontânea, de uma fonte fria para uma fonte quente. Para que tal aconteça, é necessário fornecer trabalho ao sistema, e, nesse caso, temos uma máquina frigorífica.

As máquinas frigoríficas, como um frigorífico ou uma arca congeladora, recebem trabalho (através da energia eléctrica proveniente da rede eléctrica), e usam-no de modo a retirarem energia sob a forma de calor do seu interior, transferindo-a por condução para o exterior.

Deste modo, o interior de um frigorífico encontra-se a uma temperatura baixa, próxima de 0 °C, enquanto que a parte de trás de um frigorífico está normalmente a uma temperatura superior à do meio ambiente onde se encontra.

O princípio de funcionamento de uma máquina frigorífica encontra-se esquematizado na figura 3:

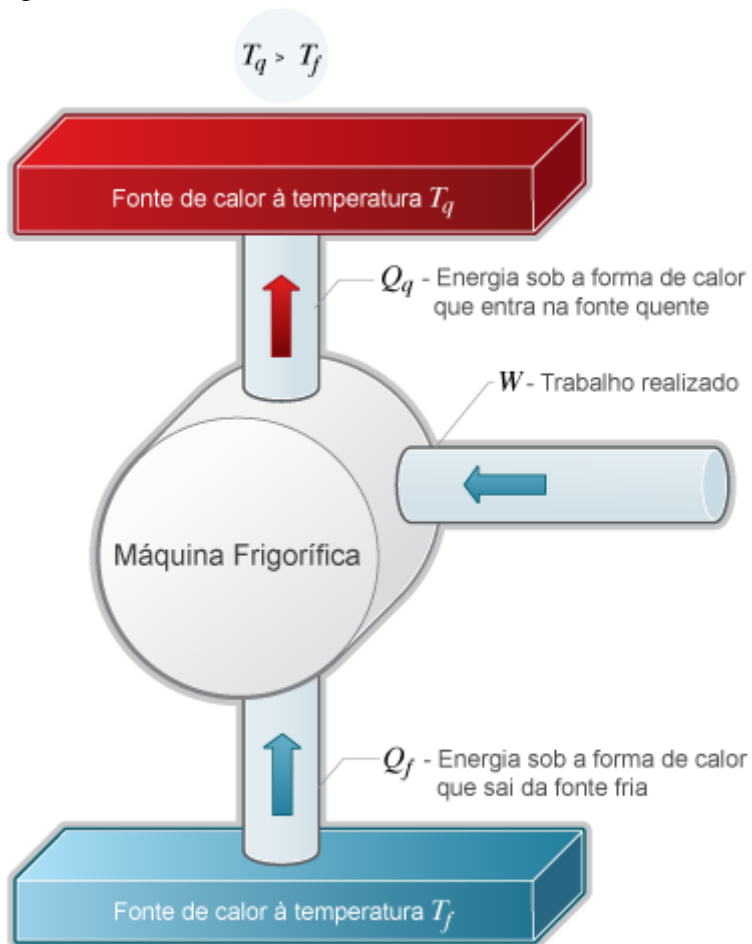


Fig. 3 - Esquema de uma máquina frigorífica.

Deste modo, a energia sob a forma de calor que é transferida para a fonte quente é igual à soma da energia sob a forma de calor retirada à fonte fria, com o trabalho necessário para que ocorra esse fluxo de energia:

$$|Q_q| = W + |Q_f|$$

Eficiência das máquinas frigoríficas

A eficiência de uma máquina frigorífica é tanto maior, quanto maior for a quantidade de energia sob a forma de calor que retirar da fonte fria, ou seja, do interior do frigorífico, para a mesma quantidade de trabalho fornecido pelo motor do frigorífico.

A **eficiência de uma máquina frigorífica** é o quociente entre a energia sob a forma de calor que sai da fonte fria, Q_f , e o trabalho necessário para realizar essa transferência de energia:

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

$$\Leftrightarrow \varepsilon = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|}$$

Ao contrário do rendimento de uma máquina térmica, a eficiência pode ser maior que 1. A eficiência típica de uma máquina frigorífica varia entre 4 e 6. Por exemplo, se a eficiência for igual a 5, então o frigorífico retira 5 J de energia da fonte fria (interior do frigorífico) para a fonte quente (exterior), por cada 1 J de energia eléctrica que consome. Seria impossível que a máquina frigorífica retirasse energia da fonte fria, sem receber qualquer energia do exterior (sem receber trabalho), uma vez que tal não estaria de acordo com a 2ª lei da termodinâmica.

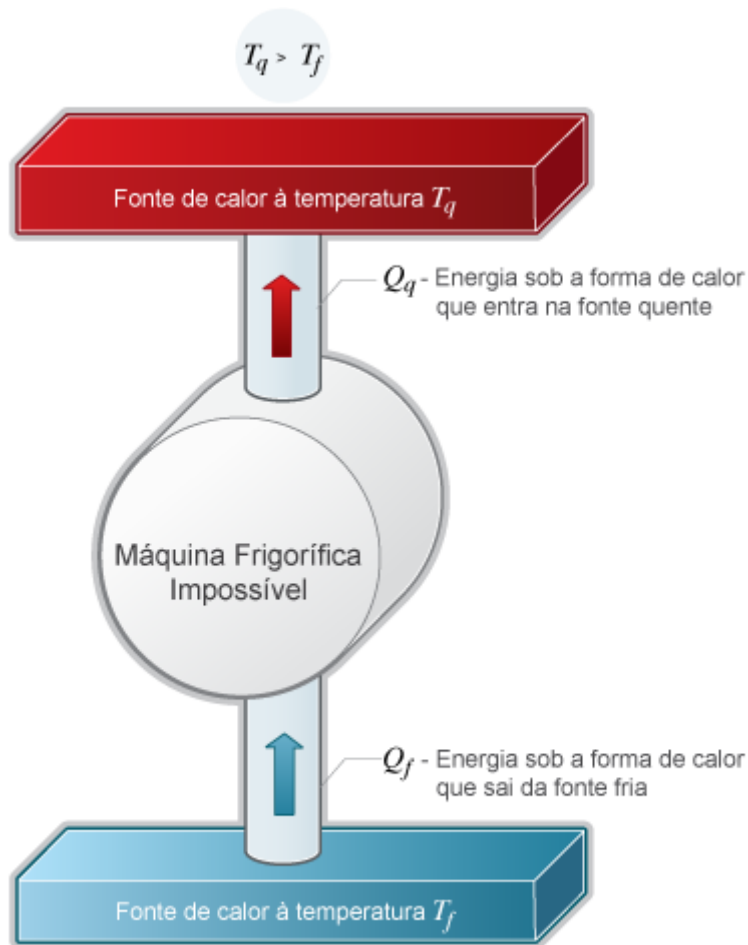


Fig. 4 - Esquema de uma máquina frigorífica impossível devido à 2ª lei da termodinâmica.

01. (UFPA) A segunda lei da Termodinâmica pode ser encarada como um Princípio de Degradação da Energia por que:

- a) O calor não pode passar espontaneamente de um corpo para outro de temperatura mais baixa que o primeiro;
- b) Para produzir trabalho continuamente, uma máquina térmica, operando em ciclos, deve necessariamente receber de uma fonte fria e ceder parte dele a uma fonte quente;
- c) É possível construir uma máquina, operando em ciclos, cujo único efeito seja retirar calor de uma fonte quente e convertê-lo em uma quantidade equivalente de trabalho;
- d) É impossível se converter totalmente calor em outra forma de energia;
- e) A termodinâmica independe de qualquer teoria atômico molecular.

02. (UFMG) As afirmativas referem-se à Segunda Lei da Termodinâmica;

I – Nenhuma máquina térmica que opere duas temperaturas dadas pode apresentar maior rendimento que uma máquina de Carnot, que opera entre as mesmas temperaturas.

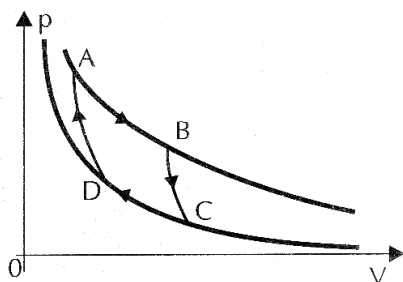
II – é impossível qualquer transformação cujo único resultado seja a absorção de calor de um reservatório a uma temperatura única e sua conservação total em trabalho mecânico.

III – Uma máquina de Carnot apresenta menor rendimento ao operar entre 10°C e -10°C do que operar entre 80°C e 60°C .

Dentre as afirmativas, são verdadeiras:

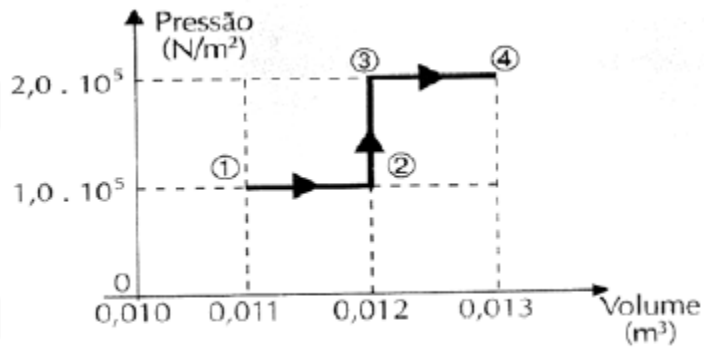
- a) I e II
- b) I e III
- c) II e III
- d) I, II e III
- e) apenas I

03. (F.M. – MG) O gráfico abaixo representa um Ciclo de Carnot, para o caso de gás ideal. Assinale, dentre as seguintes, a proposição falsa



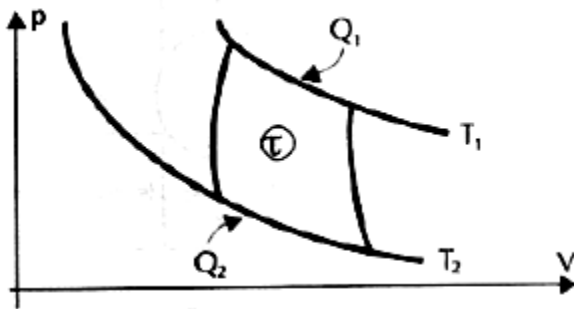
- a) De **A** até **B**, a transformação é isotérmica e o gás recebe calor do meio externo.
- b) De **C** até **D**, a transformação é isotérmica e o gás rejeita calor para o meio externo.
- c) De **B** até **C**, a transformação é adiabática e o gás realiza trabalho contra o meio externo.
- d) De **D** até **A**, a transformação é adiabática e o gás realiza trabalho contra o meio externo.
- e) Durante o ciclo, o trabalho realizado pelo gás sobre o meio externo é maior que o trabalho realizado pelo meio externo sobre o gás.

04. (PUC-SP) Um gás ideal, inicialmente no *estado 1*, sofre as transformações representadas pela figura (1-2-3-4).



- Qual é o trabalho realizado pelo gás na transformação de 1 a 4?
- A temperatura do gás no estado 1 é 300K. Qual será a sua temperatura em 4?

05. (Méd.ABC-SP) O diagrama anexo representa o ciclo de Carnot entre as temperaturas $T_1 = 800K$ e $T_2 = 400K$. Sabendo-se que o motor (*de Carnot*) recebe calor $Q_1 = 1000J$ da fonte quente, o calor rejeitado (Q_2) e o trabalho (ζ), (*ambos em módulo*), valem respectivamente:



- 500J e 500J
- 400J e 600J
- 300J e 700J
- 200J e 800J
- 100J e 900J