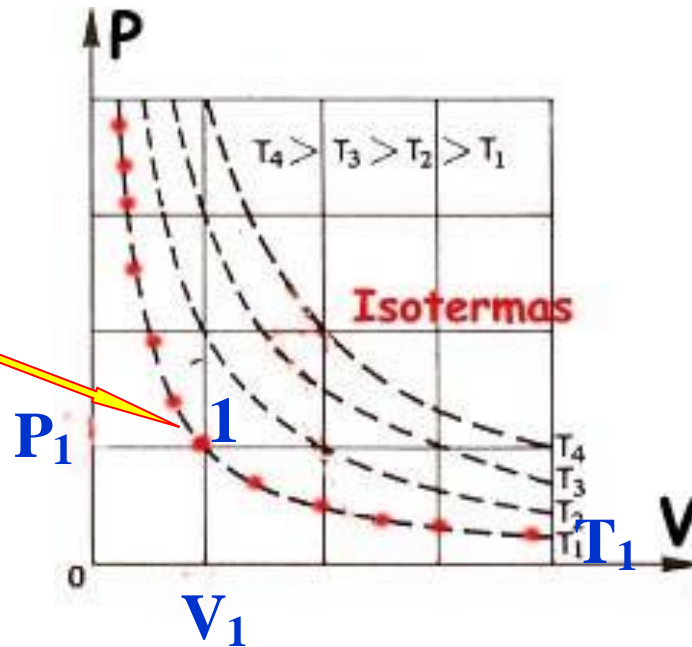


# Diagramas P x V

## Gases ideais



**Estado 1**



Como as variáveis de estado se relacionam?



Equação de estado

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

nº de moles



Constante dos gases

$$R = 8,31 \text{ J/mol.K} = 2 \text{ cal/mol.K}$$

# Processo isovolumétrico

## *Transformação a volume constante*

$$Q = n \times C_V \times (T_2 - T_1)$$



*Calor específico molar  
a volume constante*

### 1ª Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$



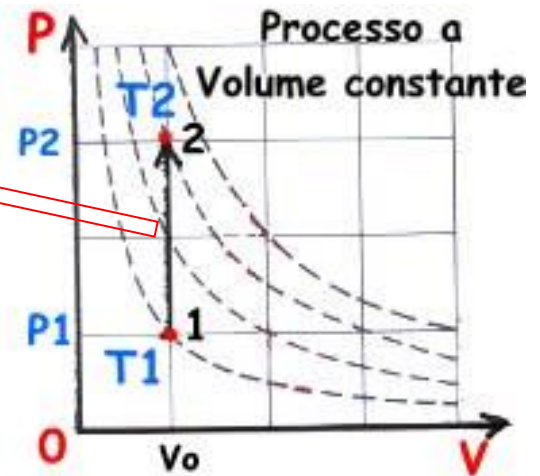
$$W = 0$$



$$\Delta V = 0$$



Volume invariável  
Isovolumétrica



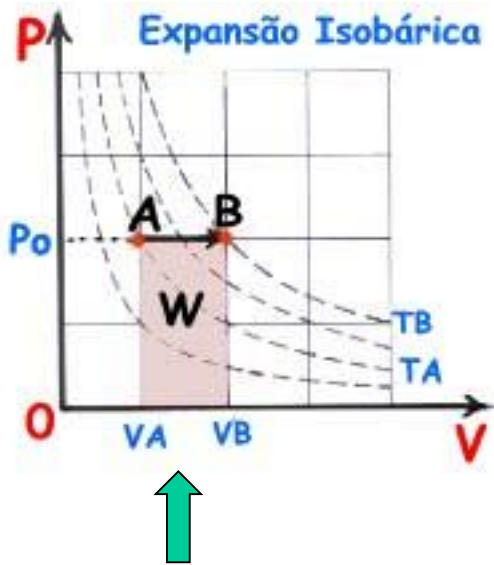
Transformação de 1 → 2



$$\Delta U = Q = n \times C_V \times (T_2 - T_1)$$

# Processo isobárico

Transformação a pressão constante



$$W = P_0 \times [V_B - V_A]$$

*calor específico molar  
a pressão constante*



$$Q = + n \times C_P \times (T_B - T_A)$$

$$\Delta U = n \times C_v \times (T_B - T_A)$$

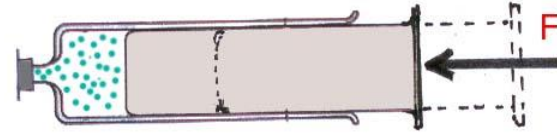


*Calor específico a volume constante*

1ª Lei da Termodinâmica

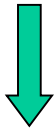
$$\Delta U = Q - W$$

Processo Isotérmico  $\rightarrow$  *Transformação à temperatura constante*

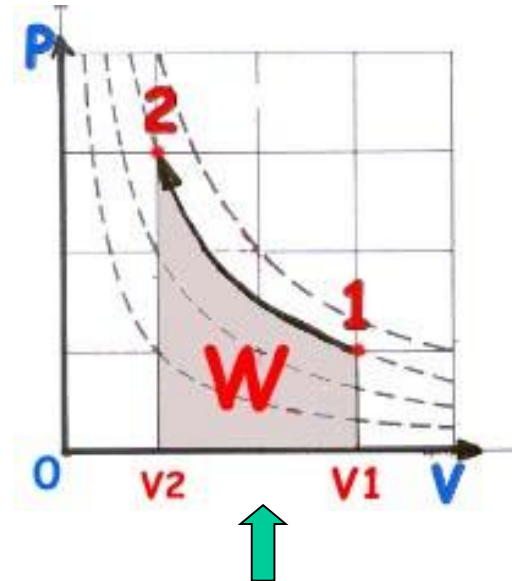


Êmbolo movimentado lentamente

$$\Delta U = 0 \rightarrow \Delta T = 0$$



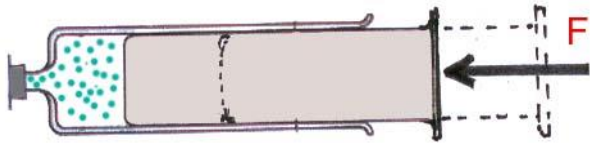
$$0 = Q - W$$



$$\therefore Q = W = n \times R \times T \times [\ln(V_2/V_1)]$$

# Processo adiabático

*Transformação sem troca de calor*



Movimento rápido do êmbolo.

$$Q = 0$$

$$\rightarrow Q = 0 \rightarrow$$

O processo ocorre tão rapidamente que o sistema não troca calor com o exterior.



**W**  
Área sob o grafico

## Primeira Lei da Termodinâmica

$$\Delta U = Q - W$$

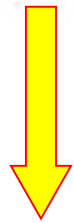
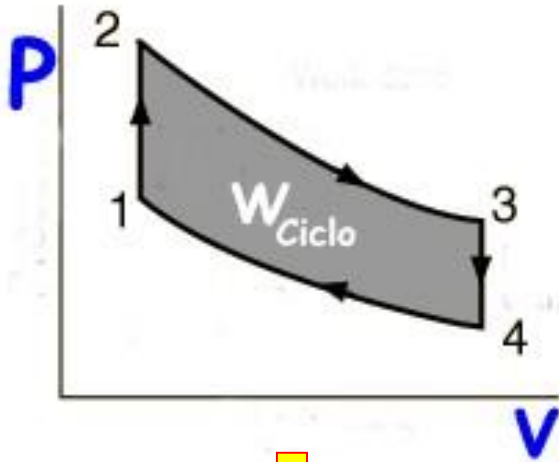
$$Q = 0 \rightarrow \Delta U = -W$$

$$W = -\Delta U = -nC_v\Delta T$$

Compressão adiabática

Trabalho transforma-se em calor

# Processos cíclicos



1.-  $\Delta U_{\text{ciclo}} = \Sigma \Delta U = 0$  pois  $T_{\text{final}} = T_{\text{inicial}}$

2.-  $Q_{\text{ciclo}} = \Sigma Q$

3.-  $W_{\text{ciclo}} = \Sigma W = \text{área } 12341$

1ª Lei da Termodinâmica

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}} - W_{\text{ciclo}}$$

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

$$W_{\text{ciclo}} > 0 \rightarrow Q_{\text{ciclo}} > 0$$

O sentido do ciclo no diagrama  $P \times V$  : horário.  
O sistema recebe  $Q$  e entrega  $W$

# Eficiência térmica: 1ª Lei



Em cada ciclo

$$\Delta U = 0$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

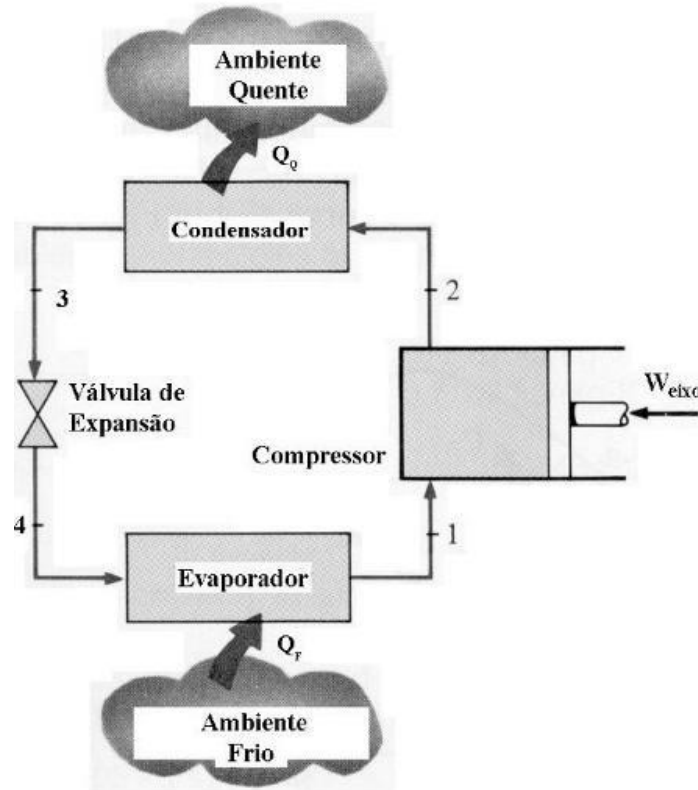
$$\text{Eficiência} = W/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1$$

$$\varepsilon = [1 - Q_2/Q_1]$$

# Ciclo Refrigerador



Refrigerador



Bomba de calor

12: compressão adiabática em um compressor

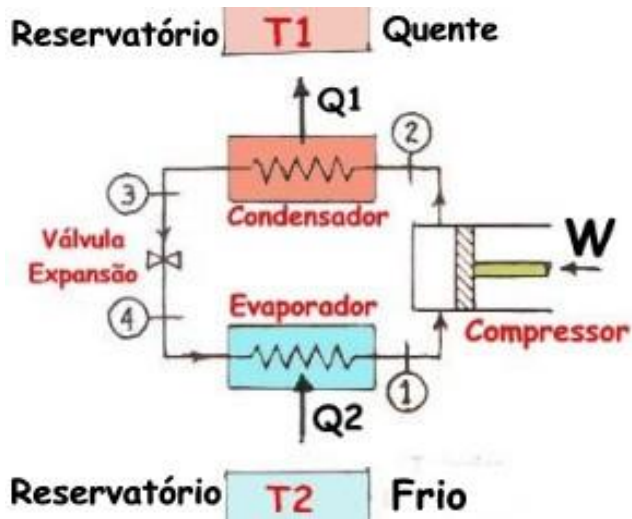
23: processo de rejeição de calor a pressão constante

34: estrangulamento em uma válvula de expansão (com a respectiva queda de pressão)

41: absorção de calor a pressão constante, no evaporador



# COP - Coeficiente de Performance



Primeira Lei da Termodinâmica  
Em cada ciclo

$$\Delta U = 0 \rightarrow W + Q_2 = Q_1$$

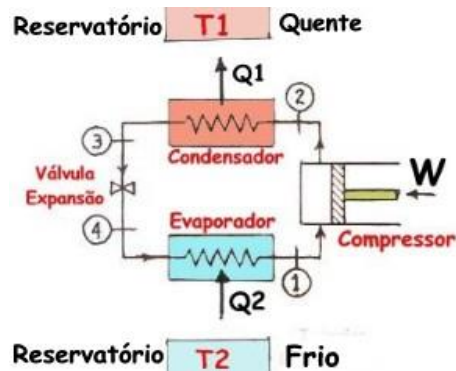
$$W = Q_1 - Q_2$$

Coeficiente de Performance – COP

$$\text{COP refrigerador} = Q_2/W = Q_2/(Q_1 - Q_2) = T_2/(T_1 - T_2)$$

$$\text{COP bomba calor} = Q_1/W = Q_1/(Q_1 - Q_2) = T_1/(T_1 - T_2)$$

# Refrigerador ou Bomba de Calor



$$\text{COP}_{\text{Refrigerador}} = Q_2/W$$

$$\text{COP}_{\text{Bomba Calor}} = Q_1/W$$

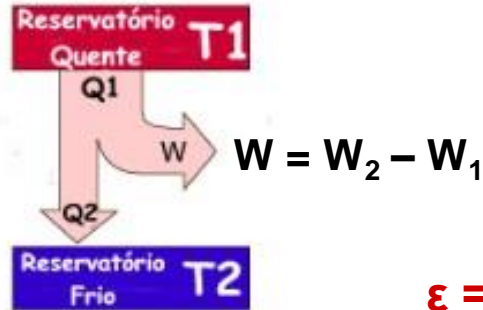
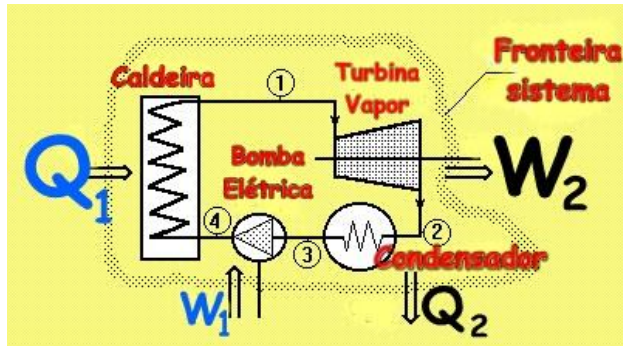
## Segunda Lei Formulação de Clausius

*É impossível existir transferência espontânea de calor de uma fonte fria para outra quente.*



**É impossível construir um dispositivo que, operando em ciclo termodinâmico, não produza outros efeitos além da passagem de calor de um corpo frio para outro quente.**

# Máquinas Térmicas



$$\varepsilon = W/Q_1 = [1 - T_2/T_1] < 1$$

## 2ª Lei Termodinâmica

### Formulação de Kelvin-Planck

*É impossível construir uma máquina térmica com eficiência 100%.*



Ou seja uma máquina que retira uma quantidade de calor  $Q$  de uma fonte quente e a transforma totalmente em trabalho.

# Segunda Lei Termodinâmica

## Formulação de Clausius

É impossível existir transferência espontânea de calor de uma fonte fria para outra quente.

## Formulação Kelvin-Planck

*É impossível construir uma máquina térmica com eficiência 100%.*

Ambas são afirmações negativas.  
Não podem ser demonstradas.  
Baseiam-se em evidências experimentais.

## A 2ª Lei

enuncia a impossibilidade de construção de moto perpétuo de 2ª espécie.

Moto Perpétuo

- 1ª Espécie: criaria trabalho do nada. Viola a 1ª Lei.
- 2ª Espécie: viola a 2ª Lei
- 3ª Espécie: inexistência de atrito produziria movimento eterno sem realização de trabalho

Qual o limite da eficiência de uma máquina térmica ?



$$\varepsilon = [1 - Q_2/Q_1]$$

↓

$$Q_2 \rightarrow 0$$

↓

$$\varepsilon \rightarrow 1$$

↓

$$\varepsilon \rightarrow 100\%$$

É possível construir esta máquina?

# Máquinas Térmicas

100% de rendimento ?



Impossível!

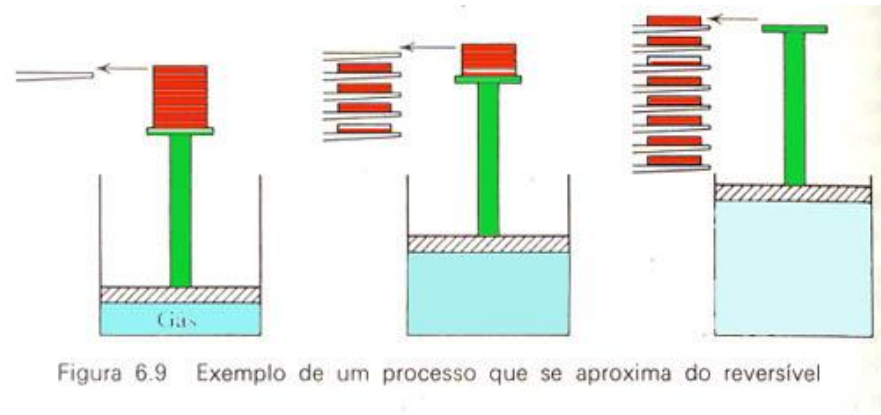
Qual o máximo rendimento  
de uma Máquina Térmica?

# A construção de uma máquina ideal

## Definição de um processo ideal.

### Processo reversível.

Aquele que tendo ocorrido, pode ser invertido de sentido e retornar ao estado original, sem deixar vestígios no sistema e no meio circundante.



**Processo reversível:**  
desvio do equilíbrio é infinitesimal e ocorre lentamente.

Causas que tornam um processo irreversível.

Atrito

Expansão não resistida.

Mistura de 2 substâncias diferentes.

Outros fatores: Efeito Joule, Combustão, Histerese, etc.

Troca de calor com diferença finita de temperatura.

O processo de troca de calor pode ser reversível se for feita mediante diferença infinitesimal de temperatura, mas que exige tempo infinito ou área infinita.

Conclusão:

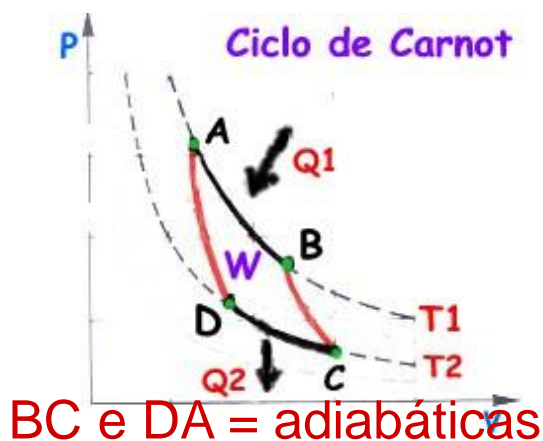
todos os processos reais de troca de calor são irreversíveis.



# A máquina ideal de Carnot

## Ciclo reversível

## A eficiência da Máquina de Carnot



No ciclo:

$$\Delta U=0 \rightarrow W = Q_1 - Q_2$$

$$\varepsilon = W/Q_1 = [Q_1 - Q_2]/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1$$

$$Q_2/Q_1 = T_2/T_1$$

$$\varepsilon = (1 - Q_2/Q_1) = (1 - T_2/T_1)$$

$$\varepsilon = 1 - T_2/T_1$$

### Princípio de Carnot

*"Nenhuma máquina térmica real, operando entre 2 reservatórios térmicos  $T_1$  e  $T_2$ , pode ser mais eficiente que a "máquina de Carnot" operando entre os mesmos reservatórios"*

# Entropia

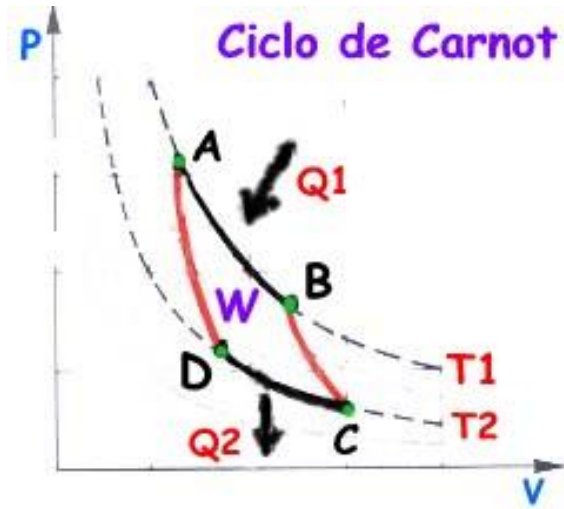


A quantificação da 2ª Lei

## A desigualdade de Clausius

$$\Sigma(\delta Q/T) \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} (\delta Q/T)_{\text{rev}} = 0 \\ \Sigma(\delta Q/T)_{\text{irrev}} < 0 \end{array} \right.$$

# A desigualdade de Clausius $\Sigma(\delta Q/T)$ no Ciclo de Carnot



$$1 - \Sigma(\delta Q/T)_{AB} = Q_1/T_1 \quad (\text{isotérmico, } T_1 = \text{cte})$$

$$2 - \Sigma(\delta Q/T)_{BC} = 0 \quad (\text{adiabático, } Q = 0)$$

$$3 - \Sigma(\delta Q/T)_{CD} = -Q_2/T_2 \quad (\text{isotérmico, } T_2 = \text{cte})$$

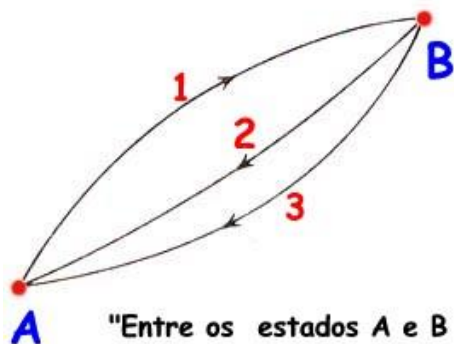
$$4 - \Sigma(\delta Q/T)_{DA} = 0 \quad (\text{adiabático, } Q = 0)$$

No ciclo de Carnot os processos são reversíveis

$$\Sigma(\delta Q/T)_{\text{rev}} = 0$$

$$\Sigma(\delta Q/T)_{ABCD} = Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0 \quad \rightarrow \quad Q_2/Q_1 = T_2/T_1$$

# Entropia, uma variável de estado



"Entre os estados A e B  
as trajetórias 1, 2, 3  
são reversíveis"

No ciclo A1B2A

$$\Sigma(\delta Q/T)_{A1B2A} = \Sigma(\delta Q/T)_{A1B} + \Sigma(\delta Q/T)_{B2A} = 0 \quad (I)$$

No ciclo A1B3A

$$\Sigma(\delta Q/T)_{A1B3A} = \Sigma(\delta Q/T)_{A1B} + \Sigma(\delta Q/T)_{B3A} = 0 \quad (II)$$

Subtraindo-se (II) de (I) tem-se

$$\Sigma(\delta Q/T)_{B2A} = \Sigma(\delta Q/T)_{B3A}$$

Em outras "trajetórias" 4, 5, ... reversíveis entre A e B,

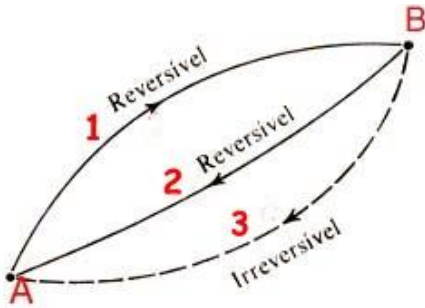
o resultado seria

$$\Sigma(\delta Q/T)_{B2A} = \Sigma(\delta Q/T)_{B3A} = \Sigma(\delta Q/T)_{B4A} = \Sigma(\delta Q/T)_{B5A} = \dots$$

Existe uma "variável de estado", além do V, P, T e U, que caracteriza cada estado térmico de um sistema termodinâmico:  
é a Entropia (símbolo: S)

$$\Delta S = \Sigma(\delta Q/T)_{\text{rev}} \quad \therefore S_B - S_A = \Sigma(\delta Q/T)_{\text{rev}}$$

# Variação de entropia - processo irreversível



$$\Sigma(\delta Q/T) = 0 \text{ (reversível)}$$

$$\Sigma(\delta Q/T) < 0 \text{ (irreversível)}$$

$$\Delta S = \Sigma(\delta Q/T)_{\text{rev}}$$

Ciclo "1" + "2" → reversível

$$\Sigma(\delta Q/T)_{(1+2)AB\text{rev}} = \Sigma(\delta Q/T)_{1AB\text{rev}} + \Sigma(\delta Q/T)_{2BA\text{rev}} = 0$$

$$\therefore \Sigma(\delta Q/T)_{1AB\text{rev}} = - \Sigma(\delta Q/T)_{2BA\text{rev}} \text{ (I)}$$

Ciclo "1" + "3" → irreversível

$$\Sigma(\delta Q/T)_{(1+3)AB\text{irrev}} = \Sigma(\delta Q/T)_{1AB\text{rev}} + \Sigma(\delta Q/T)_{3BA\text{irrev}} < 0 \text{ (II)}$$

Como  $\Sigma(\delta Q/T)_{(1+2)AB\text{rev}} = \Sigma(\delta Q/T)_{(1+3)AB\text{irrev}} = 0$ ,  
substituindo-se (I) em (II)

$$\Sigma(\delta Q/T)_{(1+3)AB\text{irrev}} = \Sigma(\delta Q/T)_{3BA\text{irrev}} - \Sigma(\delta Q/T)_{2BA\text{rev}} < 0$$

$$(\Sigma(\delta Q/T)_{3\text{irrev}} - [S_A - S_B]) < 0$$

$$(\Sigma(\delta Q/T)_{3\text{irrev}} < [S_A - S_B])$$

$$\Delta S > \Sigma(\delta Q/T)$$

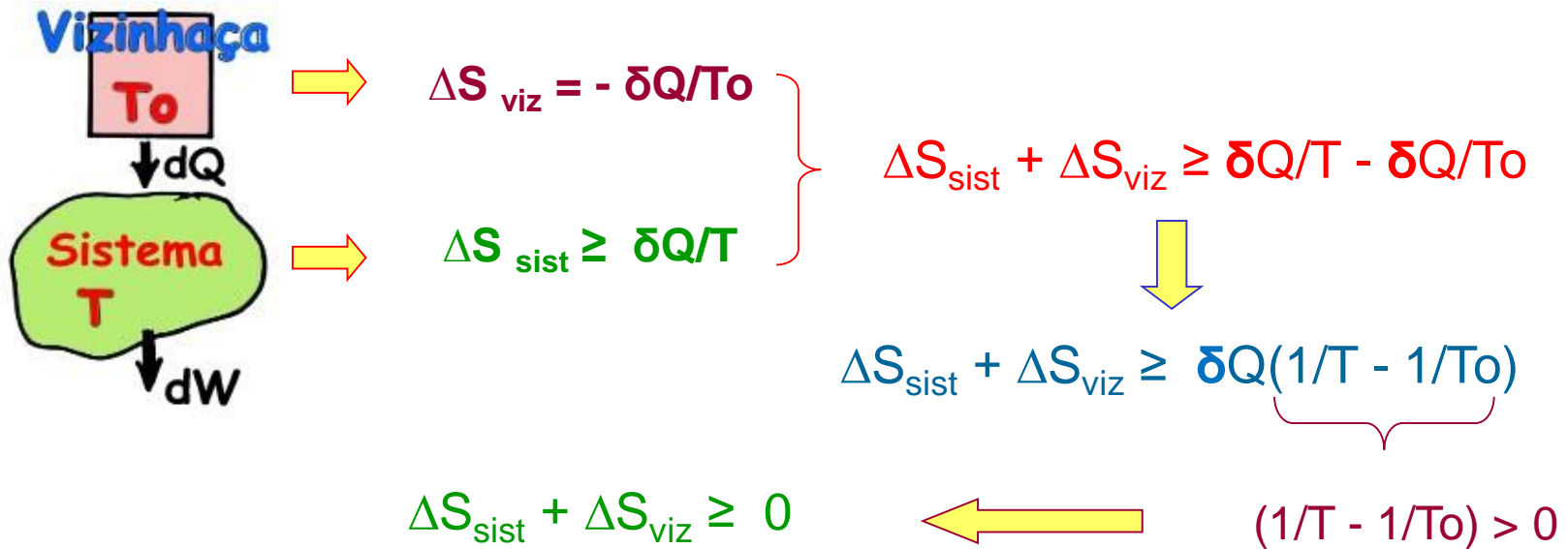
Generalizando :

$$\Delta S \geq \Sigma(\delta Q/T)$$

$$\Delta S = \Sigma(\delta Q/T) \text{ (processo reversível)}$$

$$\Delta S > \Sigma(\delta Q/T) \text{ (Processo irreversível)}$$

# Princípio do aumento de entropia



Processos reversíveis:  $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0$

Processos irreversíveis:  $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$

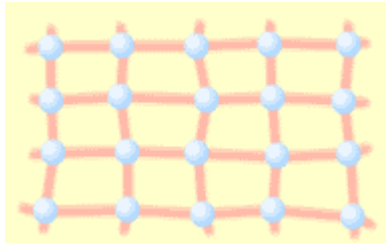
**"Em qualquer processo natural a entropia do Universo nunca diminui"**

Outra forma de se expressar a 2ª Lei

# Entropia e a desordem

Quando um corpo recebe calor a sua entropia aumenta.

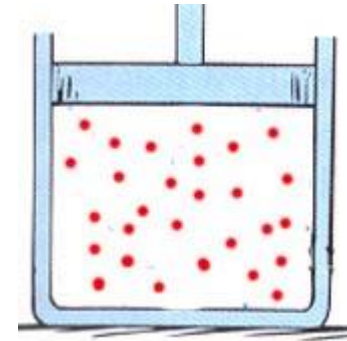
$$\Delta S = Q/T > 0$$



Aumenta a EC e/ou a agitação molecular



**Aumenta a “desordem”**



**A entropia é a medida da desordem**

$\Delta S = Q/T < 0 \rightarrow$  a “desordem” diminui com perda de calor.