

2 BIMESTRE

A segunda lei da termodinâmica é essencialmente diferente da primeira lei, pois trata de uma questão sobre a qual a primeira lei nada diz, que **é a da direção tomada por um processo natural**. Nem toda mudança física que ocorre em um sistema e que é consistente com o princípio da conservação da energia satisfaz também a condição adicional imposta pela segunda lei. Em outras palavras, para que a termodinâmica possa fazer uma descrição única dos fenômenos naturais outra lei da natureza teve que ser descoberta para ser adicionada à primeira lei. Esta outra lei é a que foi cristalizada com o nome de segunda lei da termodinâmica e é sobre ela que trata esta aula.

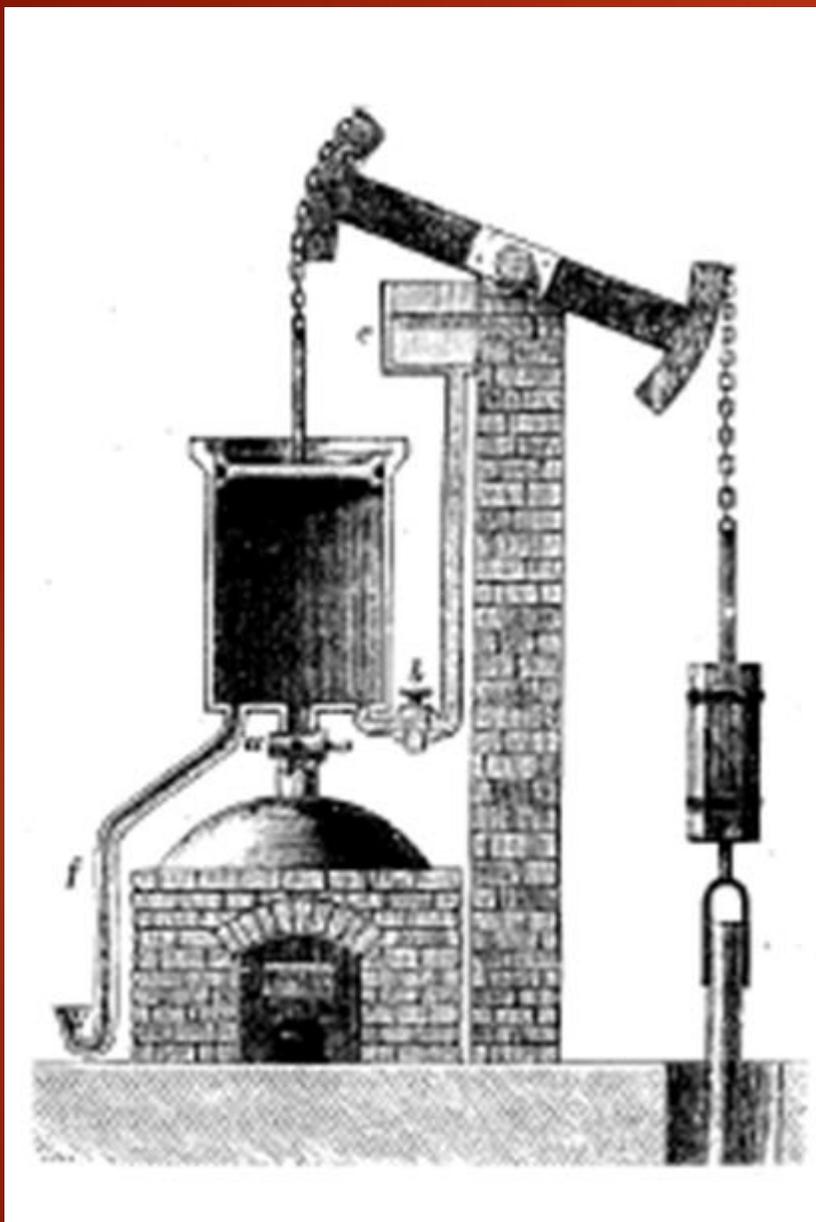


A segunda lei da termodinâmica foi formulada de diferentes maneiras por Clausius em 1850, por Kelvin em 1852 e, posteriormente, por outros cientistas. Mas as suas bases foram lançadas pelo menos 25 anos antes, em 1824, no livro do físico e engenheiro militar francês **Sadi Carnot** (1796-1832), intitulado “Reflexões sobre a força motriz do fogo e sobre as máquinas apropriadas para desenvolver essa força”.



O livro de Carnot era, em algumas passagens, muito confuso e difícil de ser lido. Por causa disso, poucas pessoas se interessaram por ele. Um dos poucos que o leram foi o também físico e engenheiro francês Benoît Clapeyron (1799-1864) que, em 1834, publicou um artigo no qual apresentou uma análise do ciclo de Carnot com o auxílio de representações gráficas¹ e de uma formulação matemática adequada. O artigo de Clapeyron foi importante porque foi através dele que Kelvin e Clausius tomaram conhecimento do trabalho de Carnot e puderam desenvolver a termodinâmica.

Carnot viveu em plena era da Revolução Industrial, fortemente impulsionada pela invenção da máquina a vapor. A primeira máquina a vapor foi inventada pelo serralheiro inglês Thomas Newcomen (1664-1729) em 1705 para mover bombas em minas de carvão (veja a figura abaixo).



O princípio de funcionamento da máquina de Newcomen é o seguinte: um cilindro recebe o vapor produzido pela queima do carvão por uma válvula. Na outra extremidade do cilindro há um pistão móvel que se movimenta para cima com a entrada do vapor quente. O movimento do pistão provoca o movimento da bomba. Após a expansão máxima, o vapor no interior do cilindro é resfriado pela entrada de água por outra válvula. O resfriamento do vapor diminui a pressão sobre o pistão, que começa a descer pelo efeito da pressão atmosférica.

A máquina de Newcomen foi aperfeiçoada pelo engenheiro escocês James Watt (1736-1819) que, em 1768, introduziu uma câmara condensadora, imersa em água fria, para onde o vapor era desviado após empurrar o pistão, sendo resfriado.



A máquina de Watt aumentou consideravelmente a eficiência da máquina de Newcomen, reduzindo a quantidade de carvão necessária para executar um dado trabalho e tornando a máquina a vapor viável economicamente. A partir daí a máquina a vapor se espalhou rapidamente pelo mundo, sendo usada em indústrias, estradas de ferro, agricultura e, mais tarde, para gerar eletricidade.

O conceito de termodinâmica nada mais é do que a relação entre o calor e o trabalho, ou o estudo de métodos para transformar a energia térmica em energia de movimento. A termodinâmica é composta por duas leis. Vamos a elas:

- Primeira lei: é o princípio da conservação da energia aplicada a sistemas termodinâmicos;
- Segunda lei: mostra as limitações impostas pela natureza quando se transforma calor em trabalho.

Essas leis podem parecer genéricas e um tanto complicadas de serem entendidas se antes não compreendermos os conceitos de trabalho e energia interna.

O trabalho é uma força e um conseqüente deslocamento como quando, por exemplo, você faz força para deslocar um móvel de um lugar para outro. Em um gráfico de pressão por volume, por exemplo, o trabalho é numericamente igual à área entre a curva do gráfico e o eixo do volume. Isso mostra que a energia interna e a temperatura estão relacionadas de maneira direta.



U é a energia interna;
R é a constante dos gases perfeitos;
T é a temperatura;
n é o numero de mols.

Na segunda Lei da Termodinâmica estudaremos as restrições da transformação de calor em trabalho. Em outras palavras, é impossível construir uma máquina térmica com 100% de eficiência. (Lembrando que máquina térmica é um equipamento que pode transformar calor em trabalho. Ele funciona entre duas fontes, uma quente e uma fria, e com o fluxo de calor da fonte quente para a fonte fria).

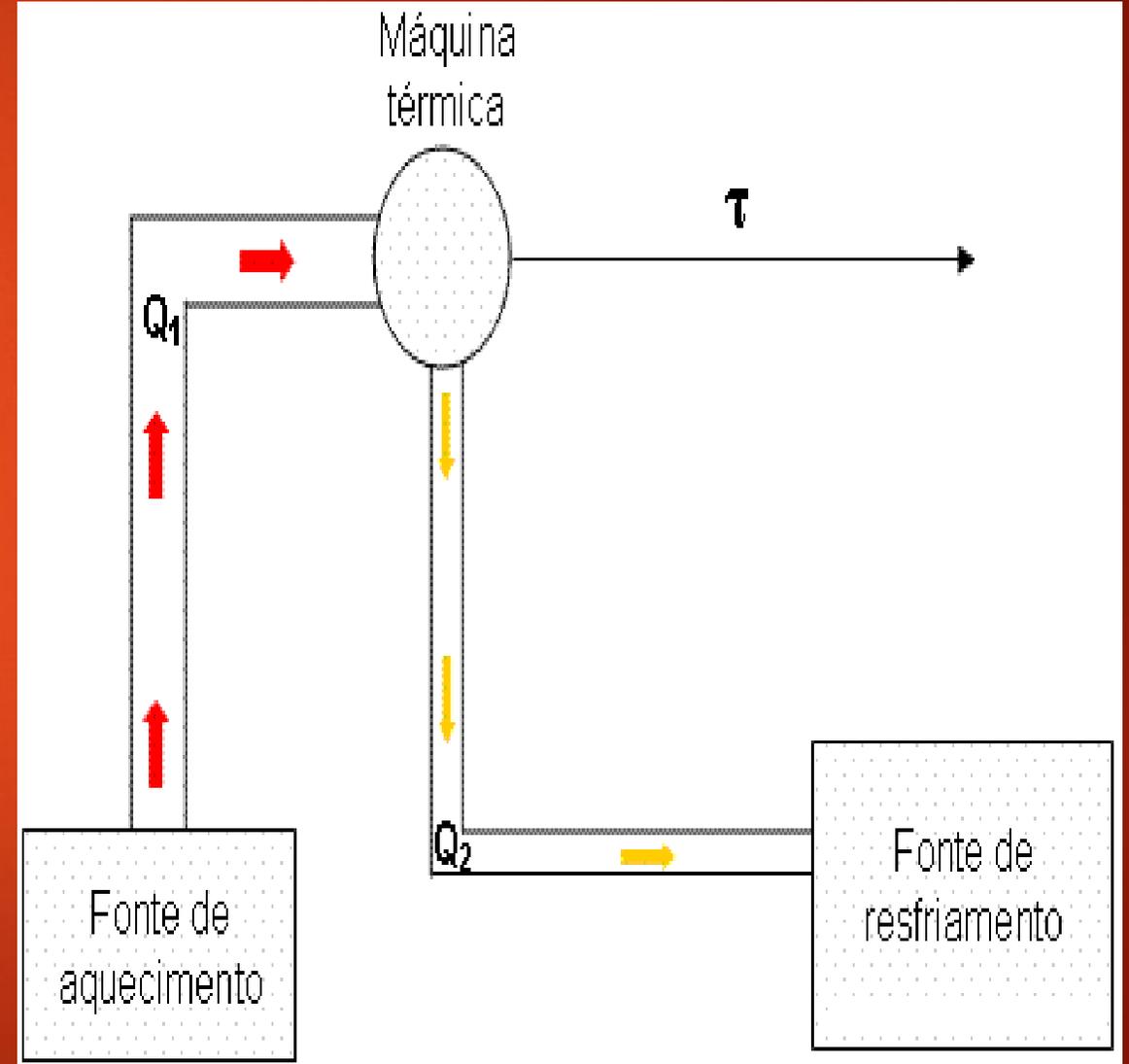
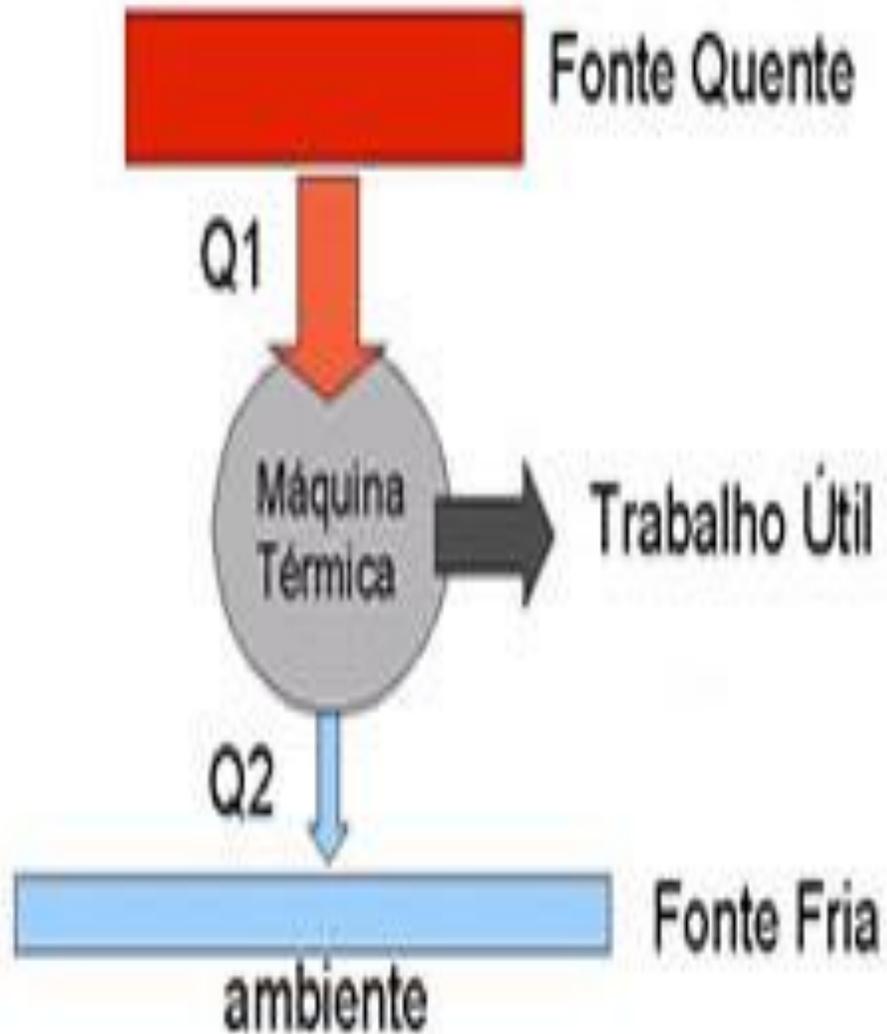


“O calor não pode passar de forma espontânea de um corpo de menor temperatura para outro de temperatura mais alta.”

Sendo assim, as máquinas térmicas operam em ciclos, retirando uma quantidade calor (Q_1) de uma fonte quente, convertendo parte desse calor em trabalho mecânico (T) e rejeitando outra quantidade de calor para uma fonte fria (Q_2).

Esse esquema de funcionamento pode ser observado na figura a seguir:

Chamamos máquina térmica o dispositivo que, utilizando duas fontes térmicas, faz com que a energia térmica se converta em energia mecânica (trabalho).

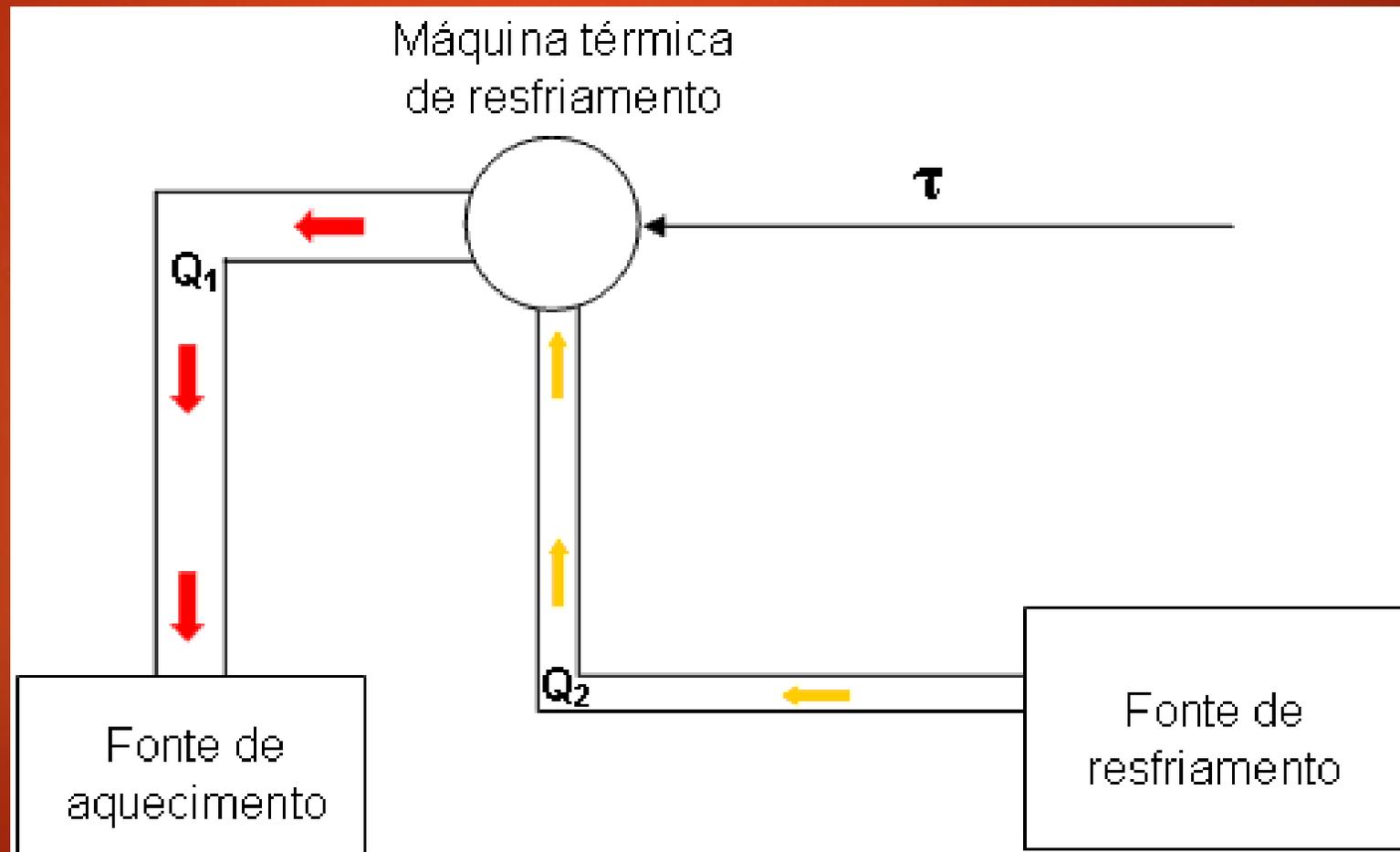


Assim é válido que:

$$\tau = |Q_1| - |Q_2|$$

Utiliza-se o valor absolutos das quantidade de calor pois, em uma máquina que tem como objetivo o resfriamento, por exemplo, estes valores serão negativos.

Neste caso, o fluxo de calor acontece da temperatura menor para o a maior. Mas conforme a 2ª Lei da Termodinâmica, este fluxo não acontece espontaneamente, logo é necessário que haja um trabalho externo, assim:



Podemos chamar de rendimento de uma máquina a relação entre a energia utilizada como forma de trabalho e a energia fornecida:

Considerando:

η = rendimento;

τ = trabalho convertido através da energia térmica fornecida;

Q_1 = quantidade de calor fornecida pela fonte de aquecimento;

Q_2 = quantidade de calor não transformada em trabalho.

Podemos expressar o rendimento como:

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|}$$

$$\eta = \frac{\tau}{Q_1} \text{ CICLO}$$

Para sabermos este rendimento em percentual, multiplica-se o resultado obtido por 100%.

O engenheiro Sadi Carnot foi o responsável, na época, por fazer demonstrações nas quais era impossível obter 100% de rendimento. Sadi propôs que uma máquina térmica teórica, ideal, funcionaria percorrendo um ciclo particular, hoje designado **Ciclo de Carnot**.

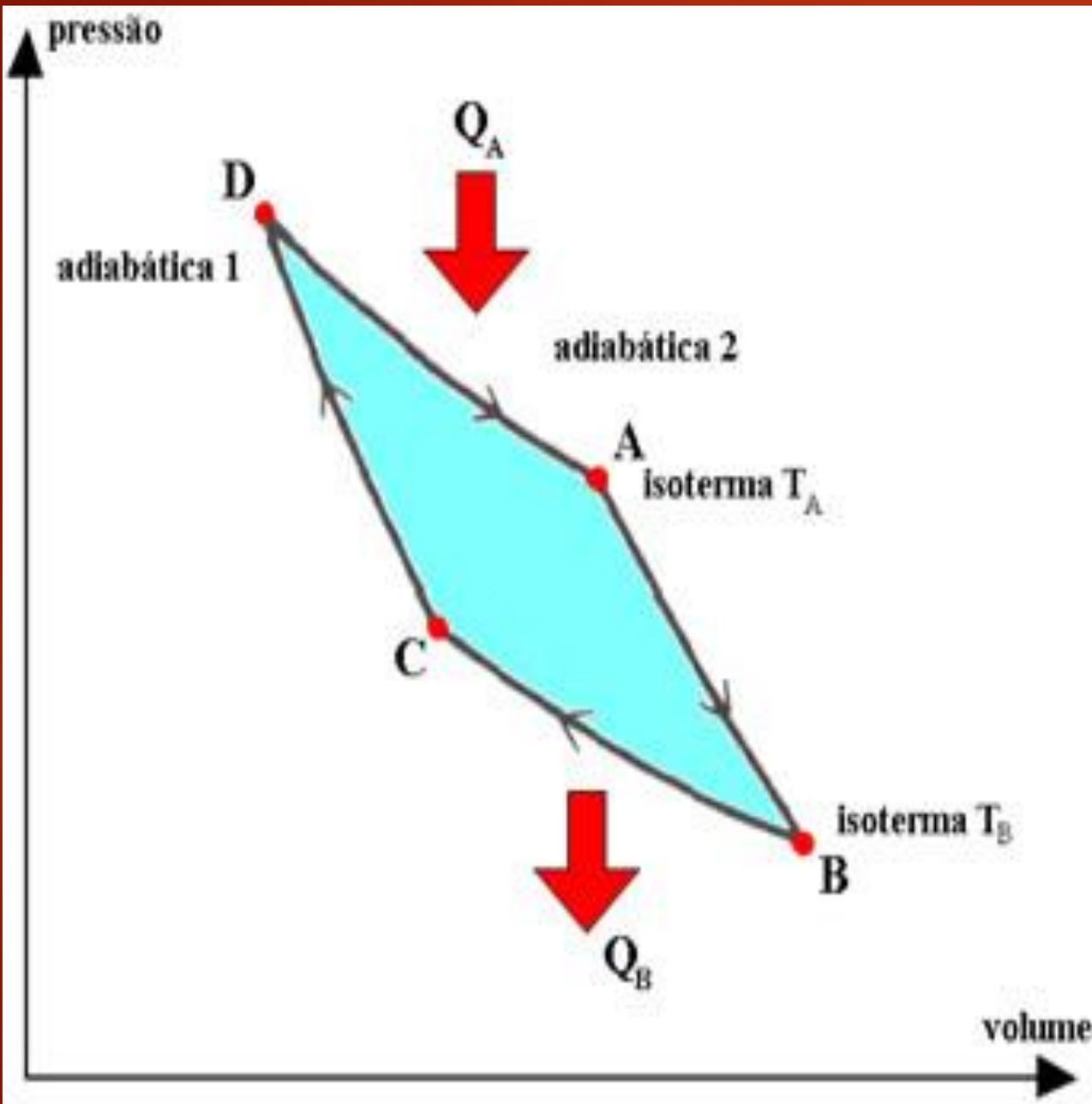
Em sua demonstração, Carnot conceituou dois postulados, que foram propostos antes mesmo de enunciada a primeira lei da termodinâmica. Veja o que os postulados de Carnot enunciam:

1º postulado de Carnot

Nenhuma máquina operando entre duas temperaturas fixadas pode ter rendimento maior que a máquina ideal de Carnot, operando entre essas mesmas temperaturas.

2º postulado de Carnot

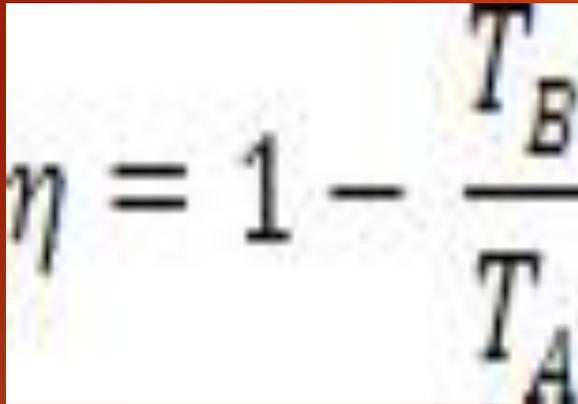
Ao operar entre duas temperaturas, a máquina *ideal* de Carnot tem o mesmo rendimento, qualquer que seja o fluido operante, e é completamente *reversível*, sem adição de energia.



No ciclo de Carnot, os calores trocados (Q_A e Q_B) e as temperaturas termodinâmicas (T_A e T_B) das fontes quente e fria são proporcionais, valendo a relação:

$$\frac{|Q_A|}{|Q_B|} = \frac{T_A}{T_B}$$

Substituindo na equação do rendimento de uma máquina térmica, obtemos, para a máquina de Carnot:


$$\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

Considerando a temperatura da fonte fria (T_B) igual a zero kelvin (zero absoluto), temos $\eta = 1$ ou $\eta = 100\%$. Entretanto, esse fato contraria a segunda lei da termodinâmica, que garante ser impossível um rendimento de 100%, o que nos leva a concluir que nenhum sistema físico pode se apresentar com temperatura igual a zero absoluto (K).