# Física II (4302112)
# Turma T2 - noturno

2ª Lei da Termodinâmica
Máquinas térmicas

Profa. Luciana V. Rizzo

# 2ª Lei da Termodinâmica

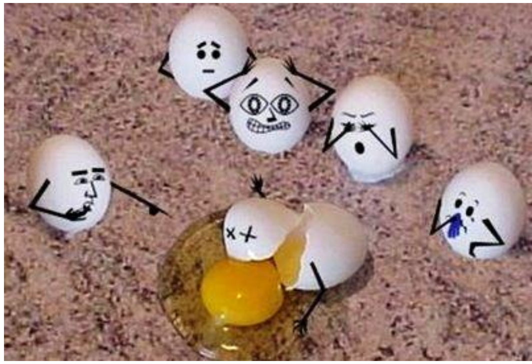
Introdução

- 1ª Lei da Termodinâmica:
  - conservação da energia
  - Equivalência entre calor e energia mecânica

$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

- A 1ª Lei é insuficiente para explicar os fenômenos que observamos na natureza
  - Espontaneidade de processos
    - Ex: ocorre transferência de calor espontaneamente de um corpo frio para um corpo quente?
  - Irreversibilidade de processos (sentido do tempo)
    - Ex: após a expansão livre, é provável que o gás retorne ao estado inicial?
  - Degradação da energia
    - Ex: existe uma força de "anti-atrito", que converteria energia que já foi dissipada para energia mecânica novamente?

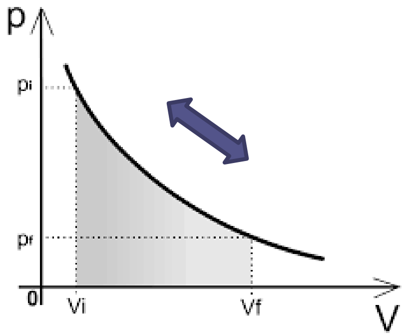
# Processos reversíveis e irreversíveis



- Exemplos de processos irreversíveis:
  - Quebrar uma xícara
  - Expansão livre de um gás
  - Dissipação de energia mecânica por atrito
  - Transferência de calor entre corpos com grande diferença de temperatura
- Exemplos de processos reversíveis:
  - Processos isotérmicos, isobáricos, isométricos, etc, que já representamos em diagramas PV

# Condições para reversibilidade

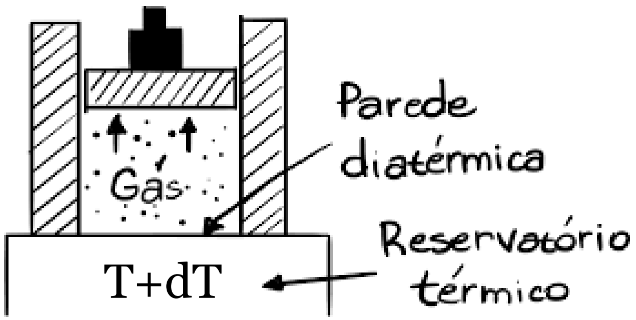
- Se um sistema passa por um processo reversível, este pode voltar ao seu estado inicial pelos mesmos estados, seguindo a ordem inversa



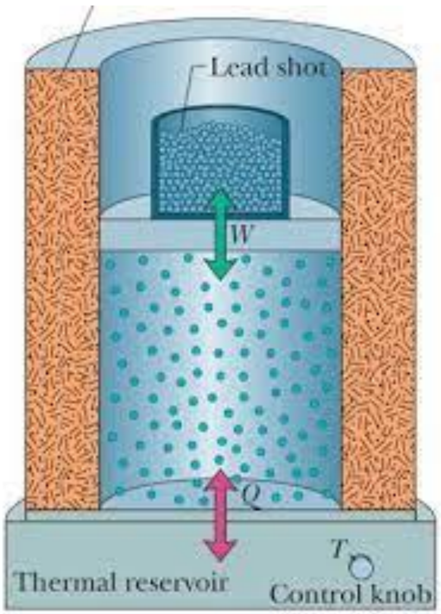

- Condições para a reversibilidade de processos:
  1. Que nenhuma energia mecânica seja transformada em energia térmica por forças dissipativas
  2. Que calor seja transferido apenas entre corpos com uma diferença infinitesimal de temperatura
  3. Que o processo seja quase-estático: sucessão de estados de equilíbrio térmico, sendo P e V bem definidos a cada passo

# Processos reversíveis

- Como transferir calor de forma reversível?
  - Fazendo trocas de calor infinitesimais (diferença de temperatura dT)
  - Fazendo um processo isotérmico reversível, com dT=0




- Como fazer uma expansão isotérmica reversível? Expansão controlada, quase-estática.



# Enunciados de Kelvin e Clausius para a 2ª Lei da termodinâmica

# Enunciado de Kelvin (K)

Nenhum sistema pode absorver calor de um reservatório e convertê-lo inteiramente em trabalho sem que resultem outras variações no sistema e no ambiente que o cerca.

Obs: é possível converter 100% de calor em trabalho? Sim! Mas não em um processo cíclico. Exemplo: expansão isotérmica quase-estática

$$\cancelto{0}{\Delta U} = Q - W \quad \rightarrow \quad Q = W$$

# Enunciado de Clausius (C)

É impossível realizar um processo cujo <u>único efeito</u> seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

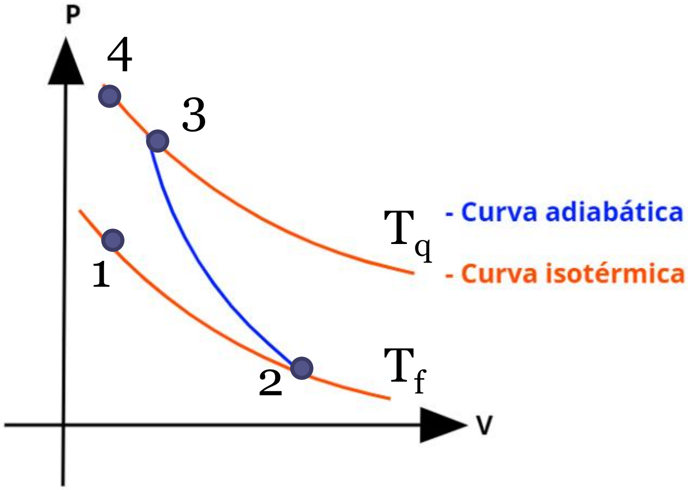
Obs: é possível transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente sem realizar trabalho? Sim! Mas não em um processo cíclico.

Exemplo:

1 → 2 Expansão isotérmica ($T_f$)

2 → 3 Compressão adiabática até $T_q$

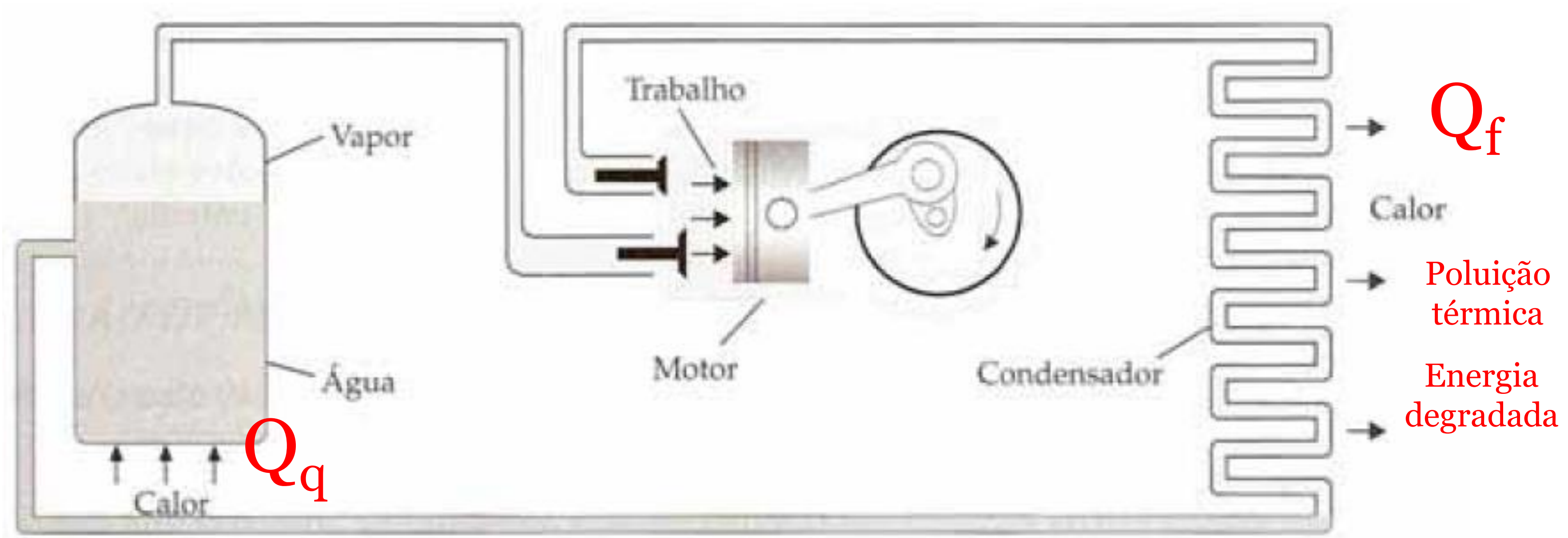
3 → 4 Compressão isotérmica ($T_q$)



# Máquinas térmicas
# Refrigeradores

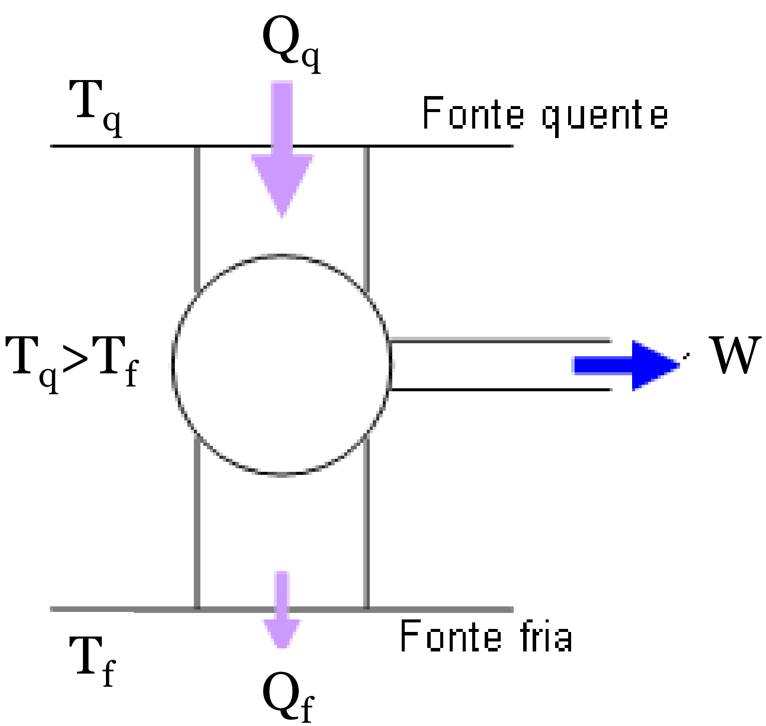
# Máquinas térmicas

- Dispositivo cíclico cujo objetivo é utilizar calor para realizar trabalho mecânico
- Exemplos:
  - Máquina a vapor
  - Motor de combustão interna



# Máquinas térmicas

- Substância de trabalho: absorve uma quantidade de calor $Q_q$ de um reservatório de alta temperatura ($T_q$), realiza trabalho W sobre o ambiente e libera calor $Q_f$ enquanto retorna para o seu estado inicial




$Q_q > 0$

$Q_f > 0$

$W > 0$

Obs: no cálculo dos calores trocados em máquinas térmicas e refrigeradores, consideraremos apenas as magnitudes de Qq, Qf e W, sem considerar a convenção de sinal que adotamos anteriormente)

# Máquinas térmicas

- 1ª Lei aplicada a máquinas térmicas:

0 (processo cíclico)

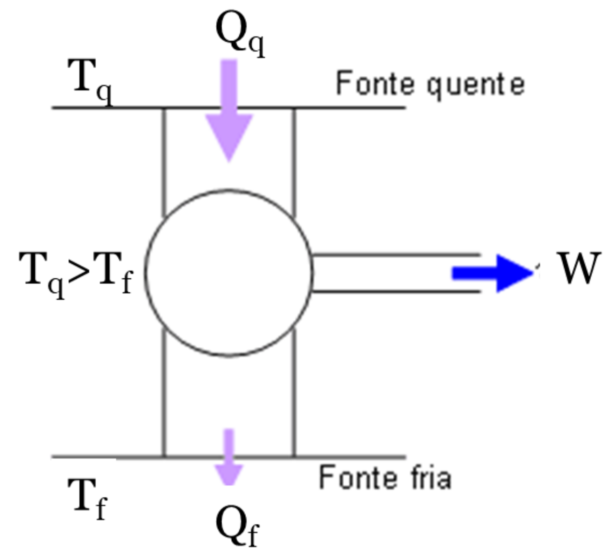
$$\cancel{\Delta U} = Q - W$$

$$0 = \left(|Q_q| - |Q_f|\right) - W$$

$$\boxed{W = |Q_q| - |Q_f|}$$

Trabalho realizado pela máquina em um ciclo completo

Geralmente produzido pela queima de algum combustível




Rendimento (ou eficiência):

$$\eta = \frac{benefício}{custo} = \frac{|W|}{|Q_q|}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|}}$$

Valores típicos:

Máquina a vapor: ~40%

Combustão interna: ~50%

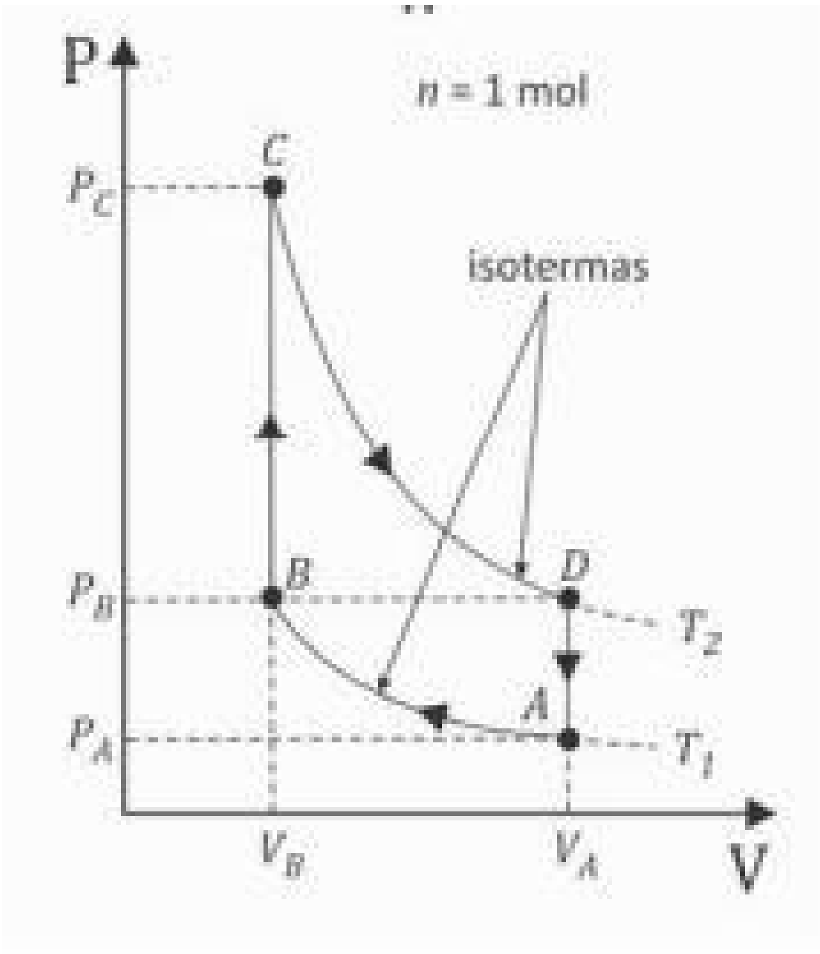
# 2ª Lei da Termodinâmica para máquinas térmicas (enunciado de Kelvin)

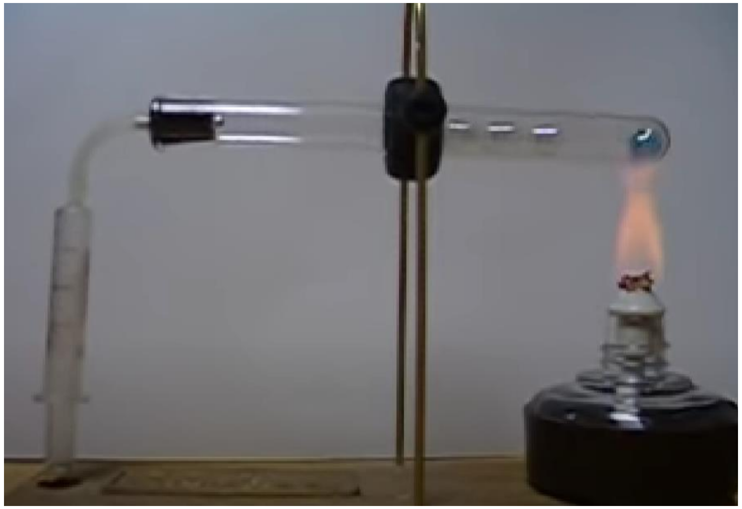
É impossível para uma máquina térmica, operando em um ciclo, produzir como único efeito o de retirar calor de um único reservatório e realizar uma quantidade equivalente de trabalho.

Observação: é possível converter 100% de calor em trabalho, mas não em um processo cíclico!

Isto é, $Q_f \neq 0$.
É preciso ter um reservatório frio ($T_f < T_q$) para que o sistema retorne ao estado inicial, fechando um ciclo.

# Máquina de Stirling (1816)

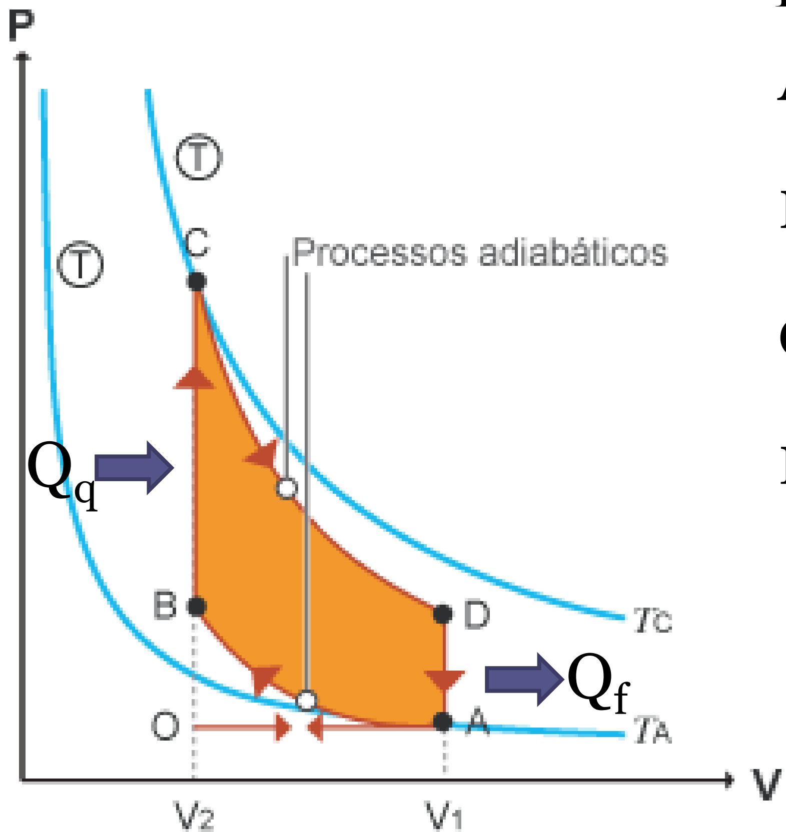


https://www.youtube.com/watch?v=WTmmvs3uIvo

# Ciclo de Otto

- Modelo idealizado para combustão interna

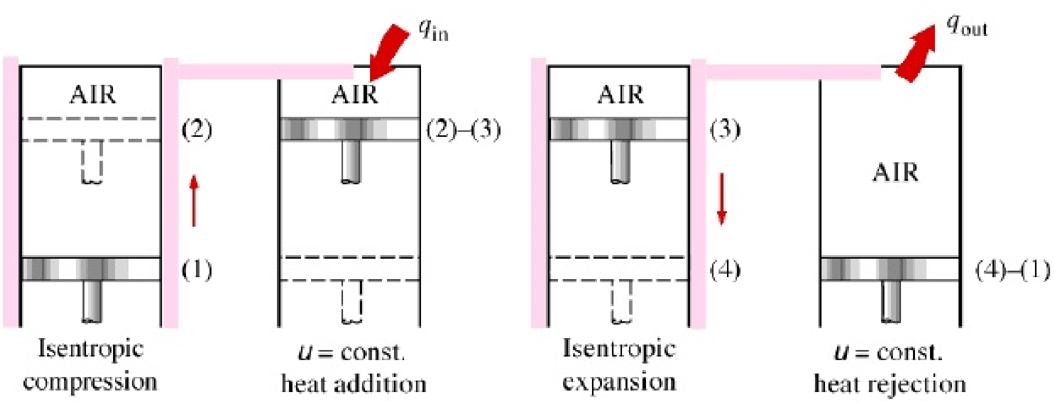



A→ B: compressão adiabática

B→ C: aquecimento isovolumétrico (ignição)

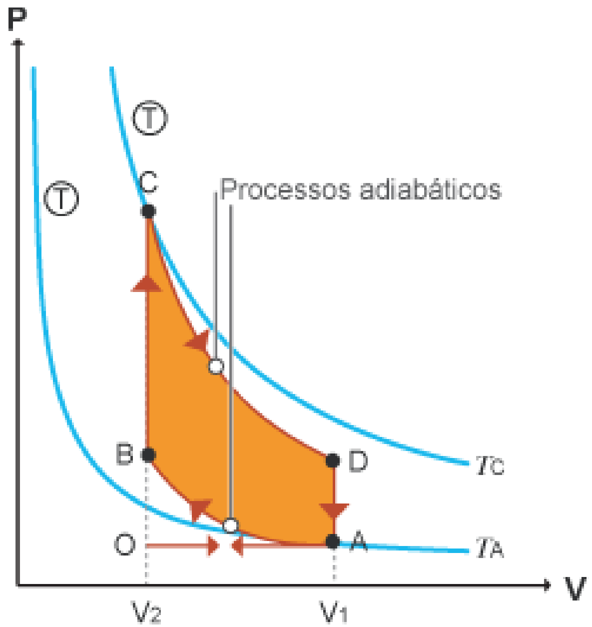
C→D: expansão adiabática

D→A : resfriamento isovolumétrico (admissão)




A→B B→ C C→D D→ A

# Ciclo de Otto




$$\eta_{otto} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

$$\eta_{otto} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma - 1}}$$

(onde γ é a constante adiabática)

- Razão de compressão:

$$r = \frac{V_A}{V_B}$$

$V_A \longrightarrow$ Antes da compressão

$V_B \longrightarrow$ Depois da compressão

- Valores típicos para r:
  - Motor a gasolina: 8 a 10
  - Motor a diesel: 20

Rendimentos típicos:
Motores de automóveis: 22%
Motores a diesel: 25%
Turbinas a gás: 33%

Perdas de eficiência:

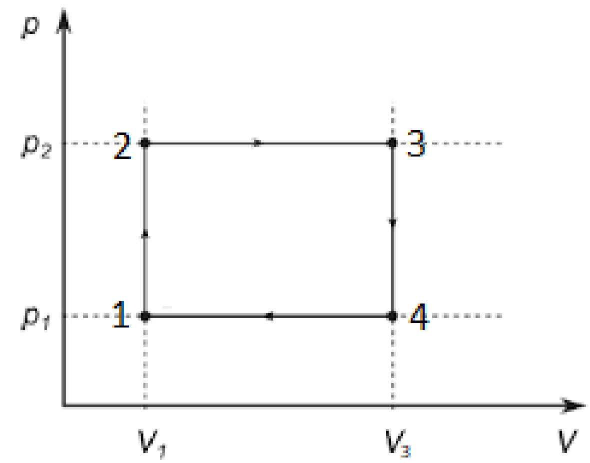
- Perda de calor por condução nas paredes da câmara de combustão
- Fricções mecânicas

# Exemplo

Uma máquina térmica opera no ciclo representado abaixo. A substância de trabalho é 1,00 mol de um gás monoatômico ideal. Todas as etapas do ciclo são quase-estáticas e reversíveis.

a) Para cada etapa do ciclo, determine W, Q e $\Delta U$

b) Determine o rendimento da máquina




Dados:

$P_1 = P_4 = 1{,}0$ atm

$P_2 = P_3 = 2{,}0$ atm

$V_1 = V_2 = 24{,}6$ L

$V_3 = V_4 = 49{,}2$ L

Respostas:

a)

| Etapa | W (J) | Q (J) | $\Delta U$ (J) |
|---|---|---|---|
| 1 → 2 | 0 | 3739 | 3739 |
| 2 → 3 | 4985 | 12463 | 7478 |
| 3→ 4 | 0 | -7478 | -7478 |
| 4 → 1 | -2492 | -6231 | -3739 |

b) 15,4%

# Refrigeradores

- Dispositivo <u>cíclico</u> cujo objetivo é retirar calor de um reservatório frio e liberá-lo para um reservatório quente, mediante a realização de trabalho

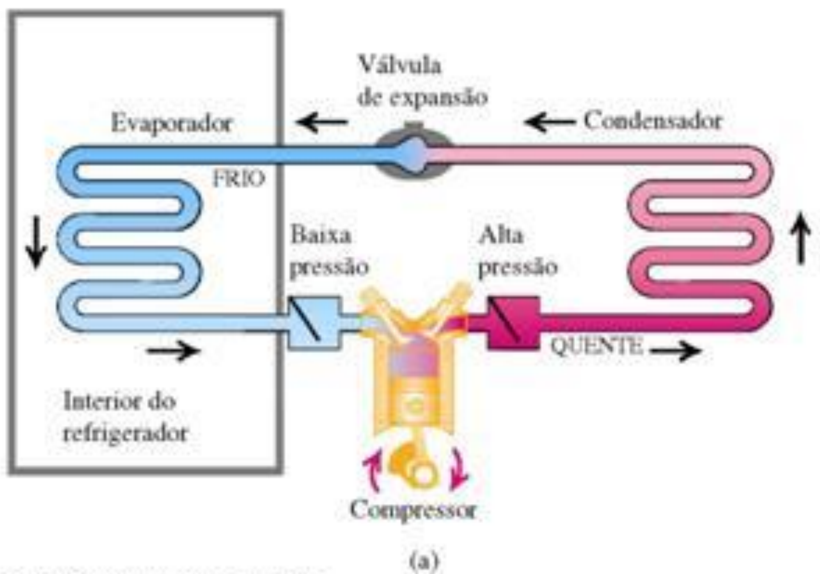
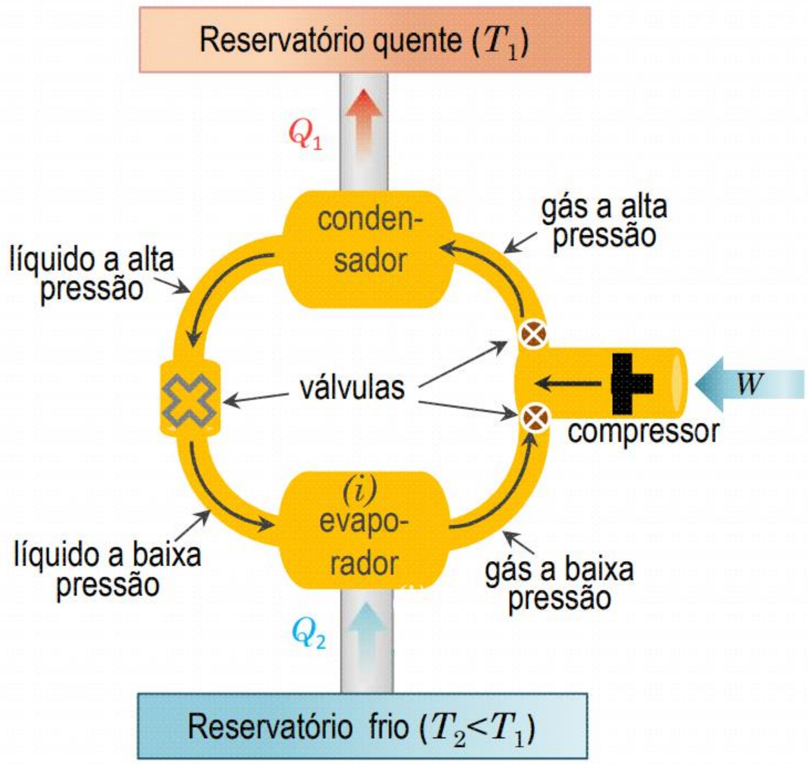



**FIGURA 18.6** Diagrama do princípio de funcionamento do ciclo de um refrigerador.



# Refrigeradores

- $1^a$ Lei aplicada a refrigeradores:

0 (processo cíclico)

$$\cancel{\Delta U} = Q - W$$

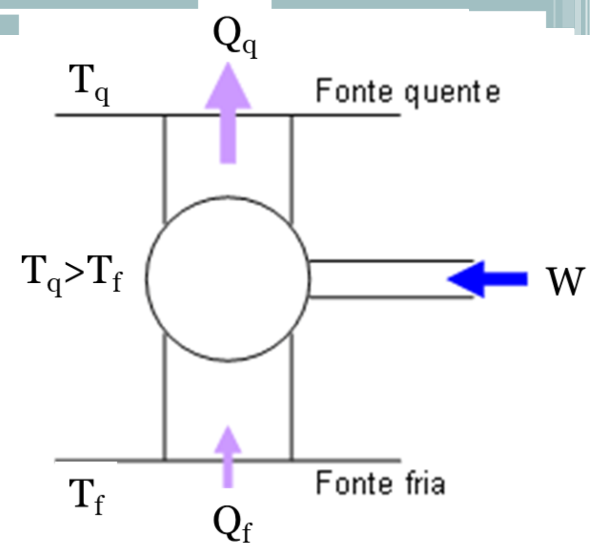
$$0 = (|Q_f| - |Q_q|) - W$$

$$\boxed{|Q_q| = |W| + |Q_f|}$$

Trabalho realizado sobre o refrigerador em um ciclo completo

Calor liberado para a fonte quente

Calor retirado da fonte fria




- Coeficiente de desempenho (CD):

$$CD = \frac{benefício}{custo} = \frac{|Q_f|}{|W|}$$

$$\boxed{CD = \frac{|Q_f|}{|W|}}$$

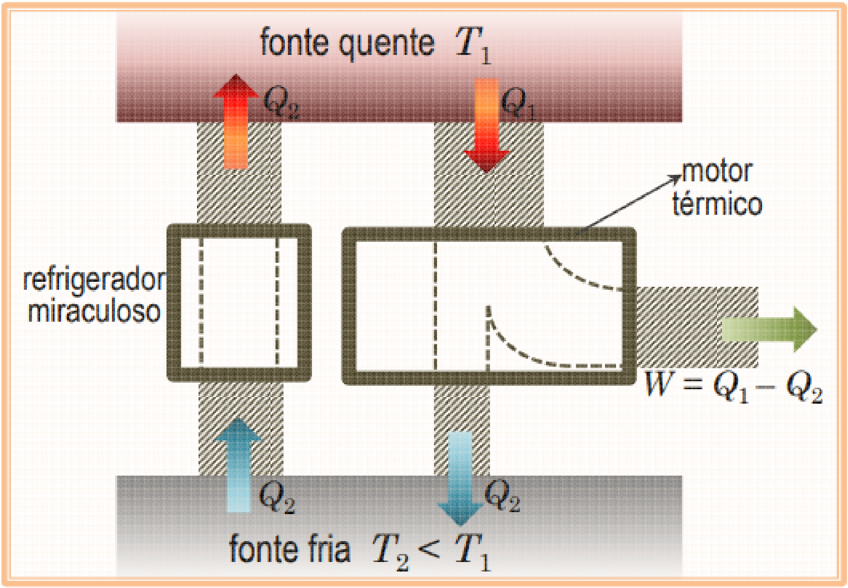
Valores típicos:

CD ~ 5-6

# Equivalência entre os enunciados de Kelvin e Clausius

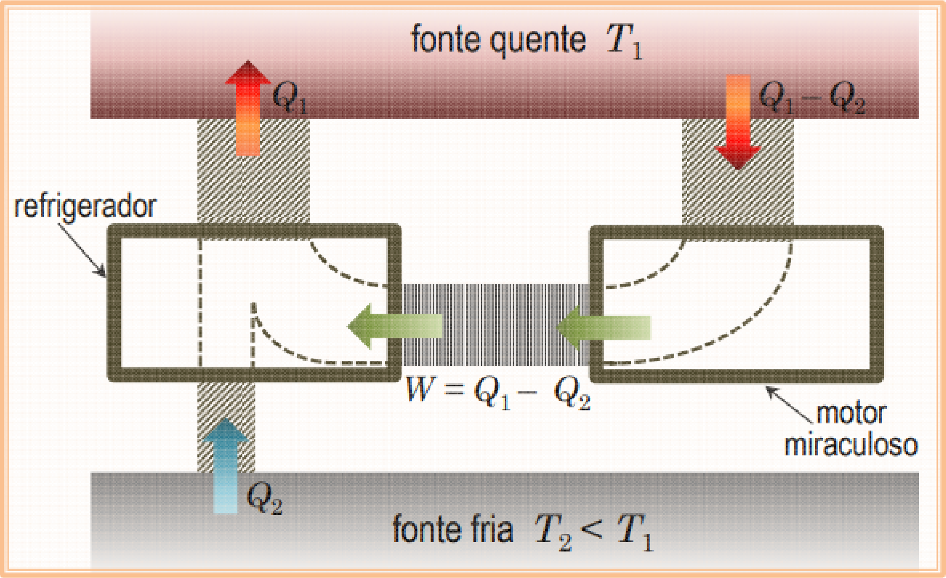
# O Enunciado de Kelvin (K) implica no Enunciado de Clausius (C)

Se $(K)$ não implicasse $(C)$, um motor térmico real poderia ser acoplado com um refrigerador "miraculoso" (já que o enunciado de Clausius ($C$) não seria válido), o qual *devolveria* à fonte quente o calor $Q_2$ transferido à fonte fria pelo motor térmico. O resultado líquido seria remover calor $Q_1 - Q_2$ da fonte quente e convertê-lo inteiramente em trabalho $W$, ou seja, seria equivalente à existência de um motor "miraculoso", contradizendo a hipótese da validade de $(K)$.



# O Enunciado de Clausius implica no Enunciado de Kelvin

Se *(C)* não implicasse *(K)*, um refrigerador real poderia ser acoplado com um motor "miraculoso" (já que (*K*) não seria válido), o qual *converteria* totalmente em trabalho $W$ a diferença $Q_1 - Q_2$ entre o calor cedido à fonte quente e o calor absorvido da fonte fria pelo refrigerador real. Esse mesmo trabalho $W$ *alimentaria* o refrigerador real. O resultado líquido do ciclo seria a transferência integral do calor $Q_2$ da fonte fria à fonte quente, sem qualquer outro efeito, ou seja, seria equivalente à existência de um refrigerador "miraculoso", contradizendo a hipótese da validade de (*C*).

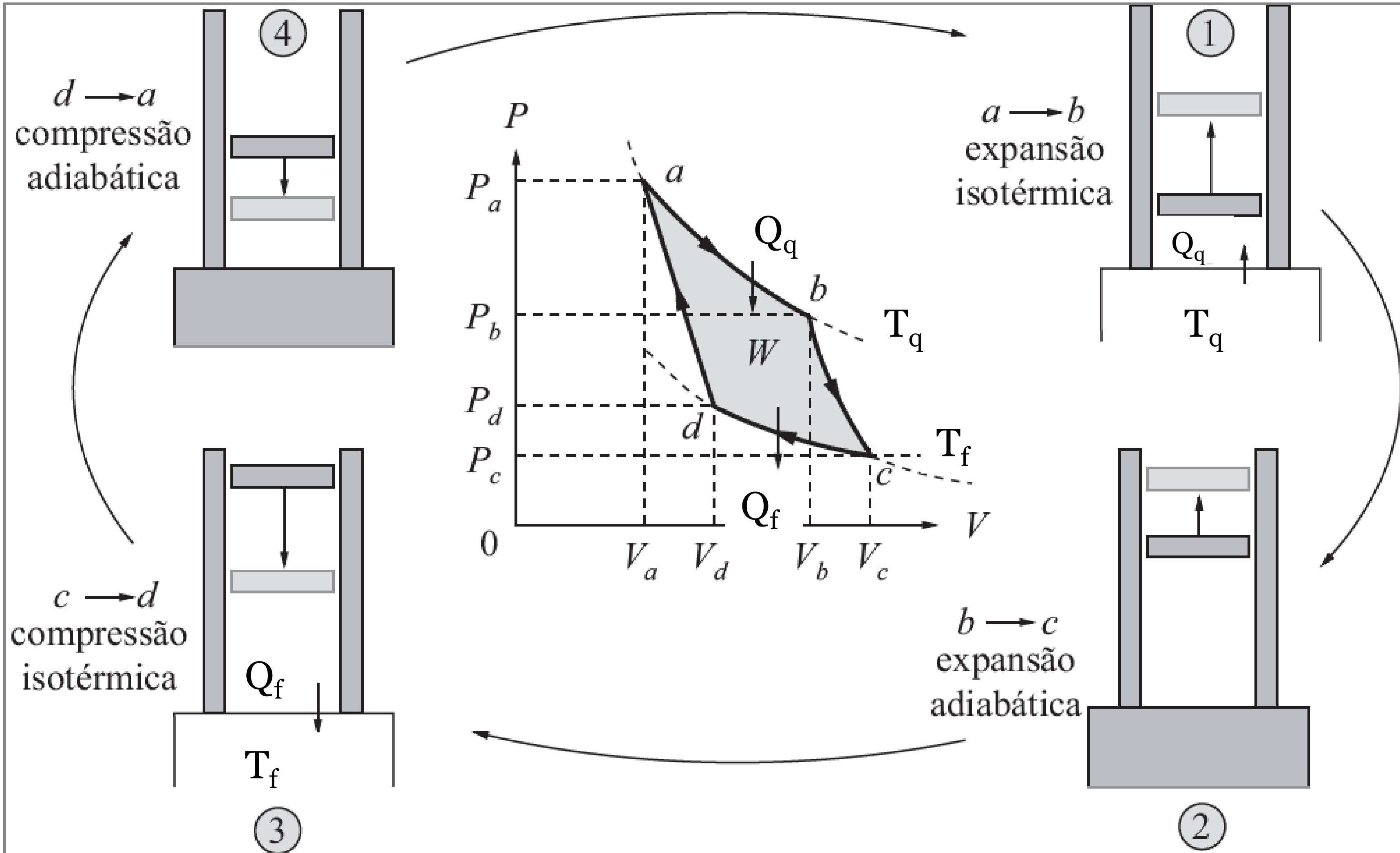


# O ciclo de Carnot

# Ciclo de Carnot (1824)

- Máquina teórica que tem o maior rendimento possível
- Máquina ideal: só ocorrem processos reversíveis
  - Trocas de calor devem ocorrer através de processos isotérmicos ($dT=0$) → duas isotermas
  - Nos processos em que houver trocas de temperatura, que não haja trocas de calor → duas adiabáticas
  - Ausência de forças dissipativas

# Ciclo de Carnot



# Teorema de Carnot

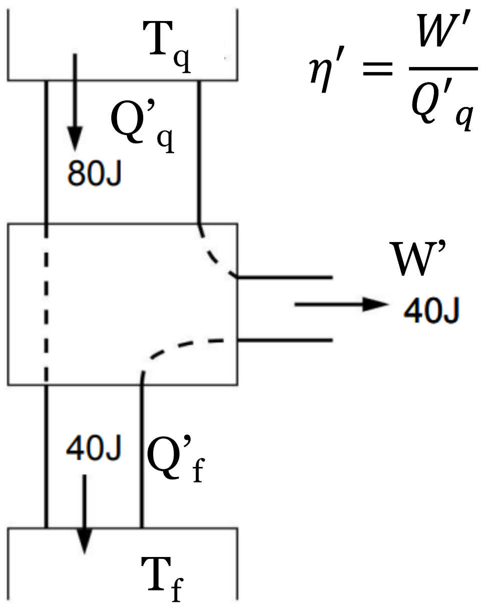
1) Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot

2) Todas as máquinas de Carnot que operam entre essas duas fontes terão o mesmo rendimento

# Teorema de Carnot – parte 1

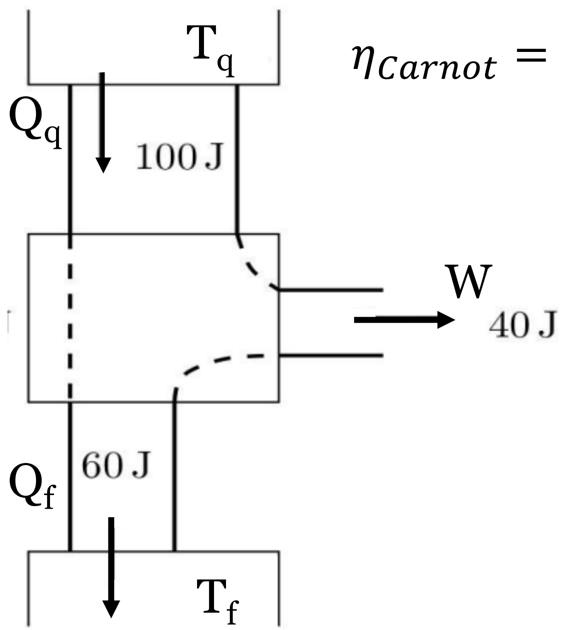
Vamos provar a parte 1 através de uma contradição. Suponha uma máquina real com rendimento $\eta'$ maior do que o rendimento $\eta_{Carnot}$ de um ciclo de Carnot que opera entre as mesmas fontes com temperaturas $T_f$ e $T_q$. Vamos ajustar a máquina real e o ciclo de Carnot de modo que o trabalho realizado seja o mesmo (W'=W).

Máquina térmica real




$$\eta' = \frac{W'}{Q'_q}$$

Ciclo de Carnot




$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q_q}$$

Nesse exemplo numérico, teríamos:

$$\eta' = \frac{W'}{Q'_q} = \frac{40}{80} = 0{,}5$$

$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q_q} = \frac{40}{100} = 0{,}4$$

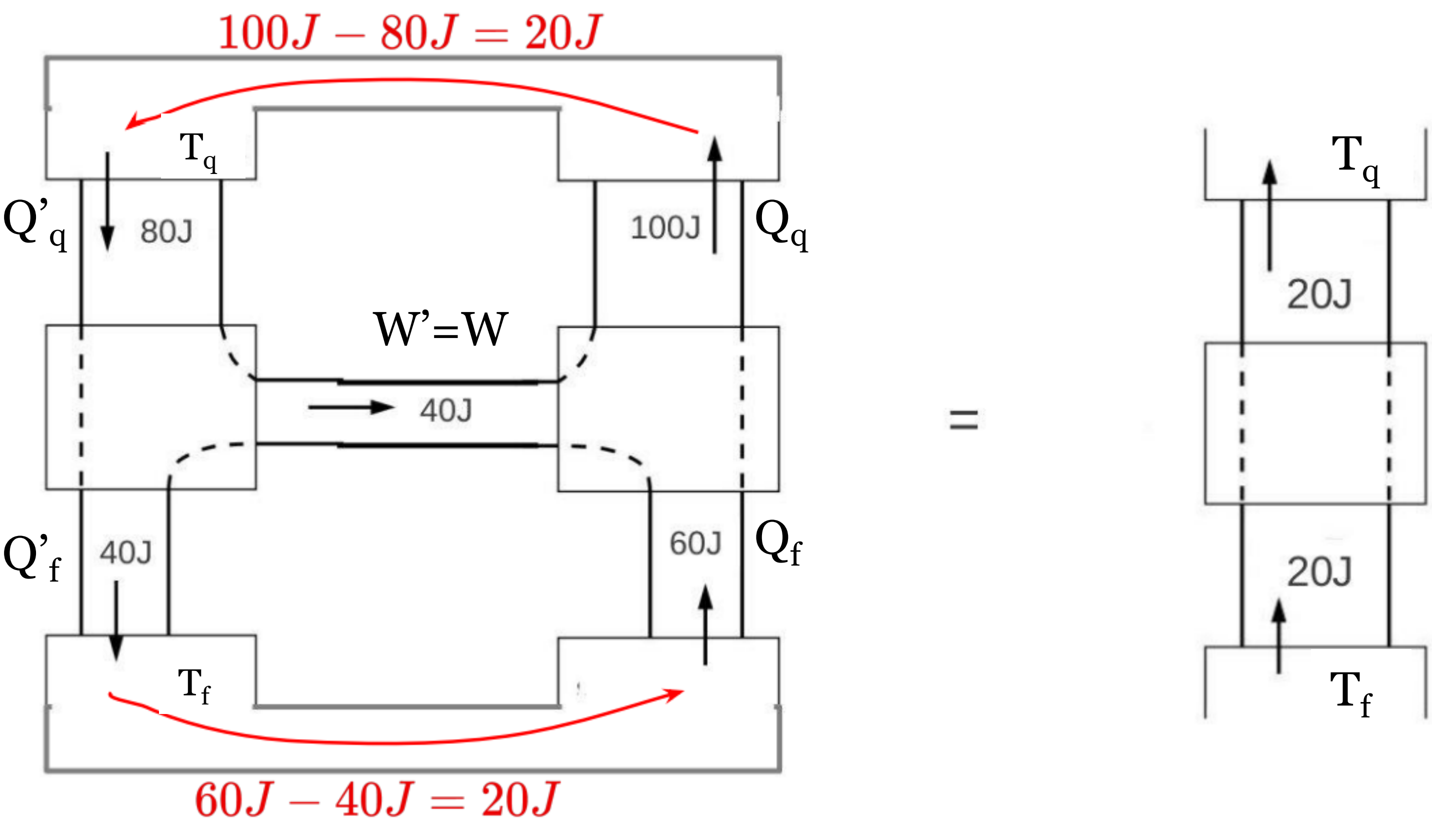
Ou seja,

$$\eta' > \eta_{Carnot}$$

Vamos mostrar que isso não é possível, pois viola a 2ª Lei.

# Teorema de Carnot – parte 1

Como ciclo de Carnot é reversível, vamos revertê-lo e utilizá-lo como um refrigerador acoplado à máquina térmica real, de modo que o trabalho realizado pela máquina entra no refrigerador de Carnot:

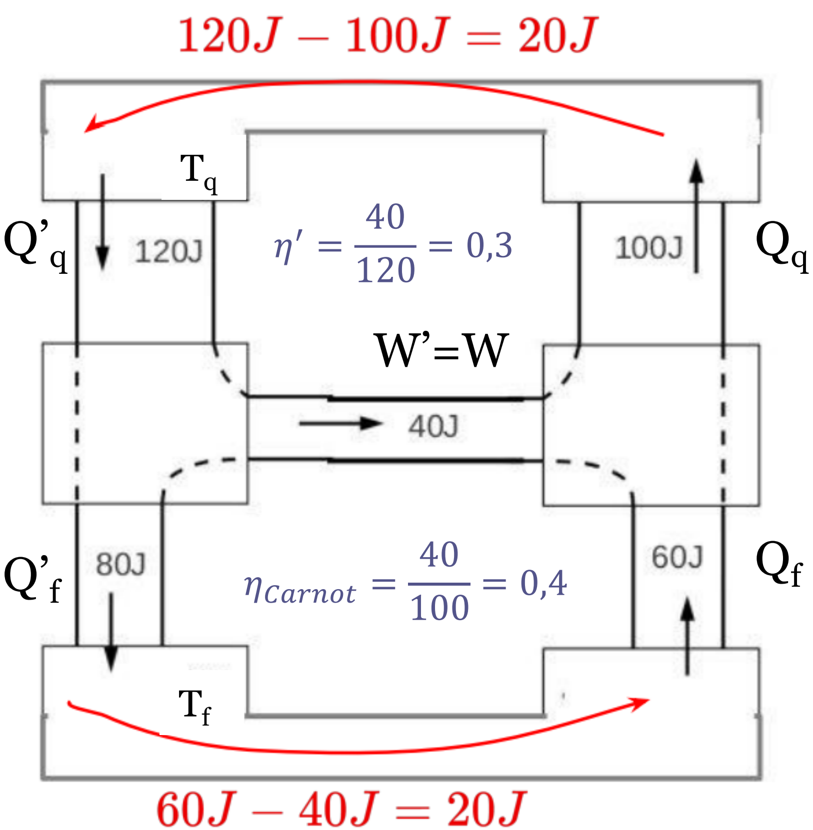



O acoplamento de uma máquina térmica real e de um refrigerador de Carnot com $\eta' > \eta_{Carnot}$ resultaria em um refrigerador perfeito!

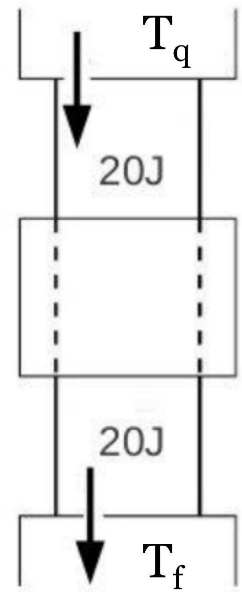
Isso viola a 2ª Lei (Clausius), de modo que concluímos que $\eta' \leq \eta_{Carnot}$.

# Teorema de Carnot – parte 1

Obs: acoplando uma máquina térmica real com eficiência $\eta' < \eta_{Carnot}$ a um refrigerador de Carnot, a 2ª Lei não é violada:




=




Se $\eta' < \eta_{Carnot}$, o resultado do acoplamento seria uma máquina que transfere 20 J da fonte quente para a fonte fria, o que não contraria a 2ª Lei da Termodinâmica.

# Teorema de Carnot – parte 2

Diferentes máquinas de Carnot que operem entre as mesmas fontes quente e fria terão o mesmo rendimento.

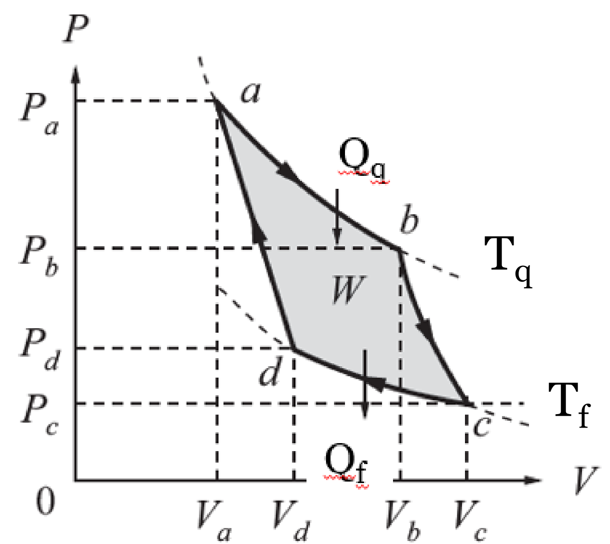
Rendimento de uma máquina térmica qualquer: $\eta = 1 - \dfrac{|Q_f|}{|Q_q|}$

No ciclo de Carnot as trocas de calor ocorrem apenas nas etapas isotérmicas: $Q_f = |Q_{cd}|$

$$\overset{0}{\cancel{\Delta U}} = Q - W \quad \rightarrow \quad Q = W \qquad Q_q = |Q_{ab}|$$

a → b: $Q_{ab} = W_{ab} = nRT_q \ln\left(\dfrac{V_b}{V_a}\right)$

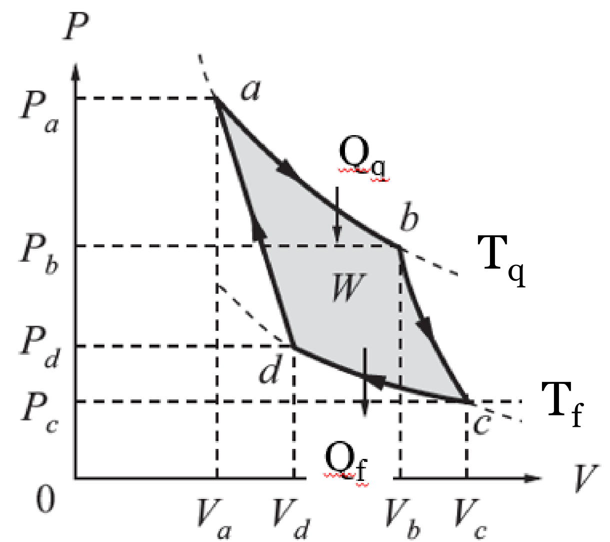
c → d: $Q_{cd} = W_{cd} = nRT_f \ln\left(\dfrac{V_d}{V_c}\right) = -nRT_f \ln\left(\dfrac{V_c}{V_d}\right)$



# Teorema de Carnot – parte 2

Substituindo $Q_f$ e $Q_q$ na expressão do rendimento

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{nRT_f \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)}{nRT_q \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)}$$




Podemos encontrar relações entre os volumes considerando as etapas adiabáticas:

b → c:

$$T_b V_b^{\gamma-1} = T_c V_c^{\gamma-1}$$

$$T_q V_b^{\gamma-1} = T_f V_c^{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad \frac{T_f}{T_q} = \left(\frac{V_b}{V_c}\right)^{\gamma-1}$$

d → a:

$$T_d V_d^{\gamma-1} = T_a V_a^{\gamma-1}$$

$$T_f V_d^{\gamma-1} = T_q V_a^{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad \frac{T_f}{T_q} = \left(\frac{V_a}{V_d}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_b}{V_c} = \frac{V_a}{V_d} \quad \rightarrow \quad \frac{V_c}{V_d} = \frac{V_b}{V_a}$$

Logo:

$$\boxed{\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_q}}$$

Diferentes máquinas de Carnot que operem entre as mesmas fontes quente e fria terão o mesmo rendimento.

# Teorema de Carnot – parte 2
# Consequências

$$\boxed{\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_q}}$$

Este é o maior rendimento possível para uma máquina térmica ideal, isto é, sem perdas por atrito e outros processos irreversíveis

- Do trabalho original de Carnot: a diferença de temperatura ($T_q$ e $T_f$) é a fonte da "potência motriz" do calor, <u>independentemente da substância de trabalho</u>
  - Se $T_f = T_q$, o rendimento é zero.

- Se alcançássemos a temperatura $T_f = 0\ K$, teríamos rendimento de 100%, que seria uma máquina térmica perfeita, violando o enunciado de Kelvin para a 2ª Lei da Termodinâmica

- Trabalho "perdido": trabalho que poderia ser realizado por uma máquina real caso ela fosse tão eficiente quanto um ciclo de Carnot operando entre as mesmas temperaturas $T_q$ e $T_f$:

$$W_{perdido} = W_{Carnot} - W_{real}$$

# Exemplo

Uma máquina trabalha entre um reservatório quente a 100ºC e um reservatório frio a 0,0 ºC.

a) Qual é o maior rendimento possível para esta máquina (ciclo de Carnot)?
b) Se a máquina retira 200 J do reservatório quente, realiza 48 J de trabalho e libera 152 J para o reservatório frio, determine o seu rendimento e a perda de trabalho devido a processos irreversíveis.

Resposta:
a) 0,268
b) 0,24; 5,6 J

# Exemplo

Uma máquina térmica realiza o trabalho de encher um balão à pressão constante de 1,00 atm. A máquina absorve 4,00 kJ de um reservatório a 120 $^oC$. O volume do balão aumenta em 4,00 L e calor é liberado para um reservatório à temperatura $T_f$. Se o rendimento da máquina é 50% do rendimento de uma máquina de Carnot operando entre as mesmas temperaturas, determine $T_f$.

Resposta:
313 K