Segunda Lei da Termodinâmica – III

Segunda Lei da Termodinâmica

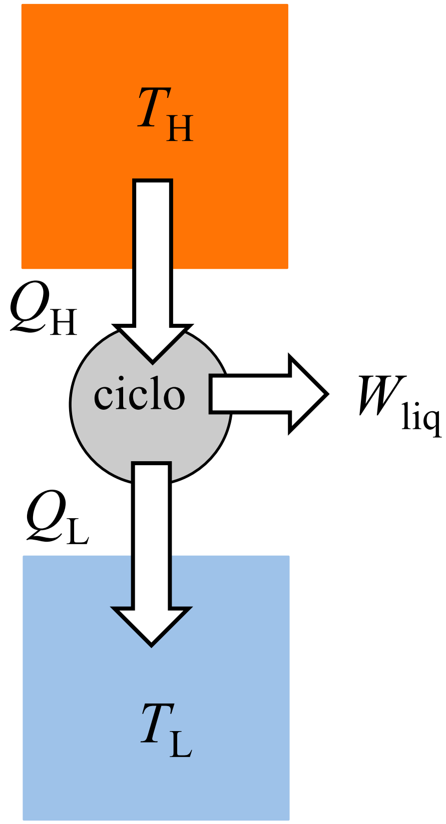
– *Enunciado de Kelvin* da Segunda Lei: *É impossível um processo (cíclico) cujo único efeito seja a completa conversão do calor absorvido em trabalho.*

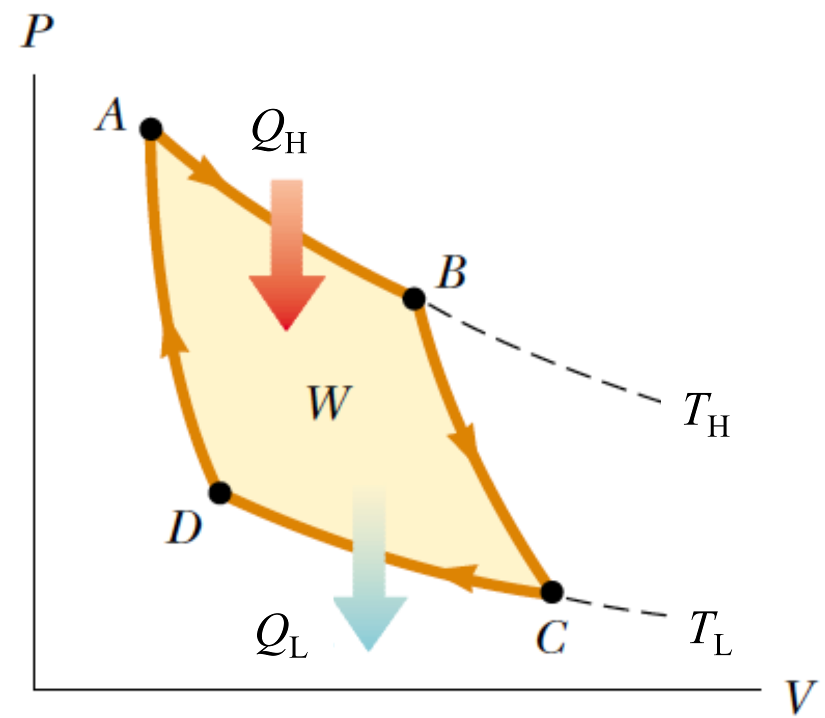
– *Enunciado de Clausius* da Segunda Lei: *É impossível que o único efeito de um processo (cíclico) seja transferir calor de um reservatório de baixa temperatura a outro de alta temperatura*.

– Por *único efeito*, deve ser entendida a restauração do estado inicial, de forma que o enunciado se refere a *processos cíclicos*.

Ciclo de Carnot

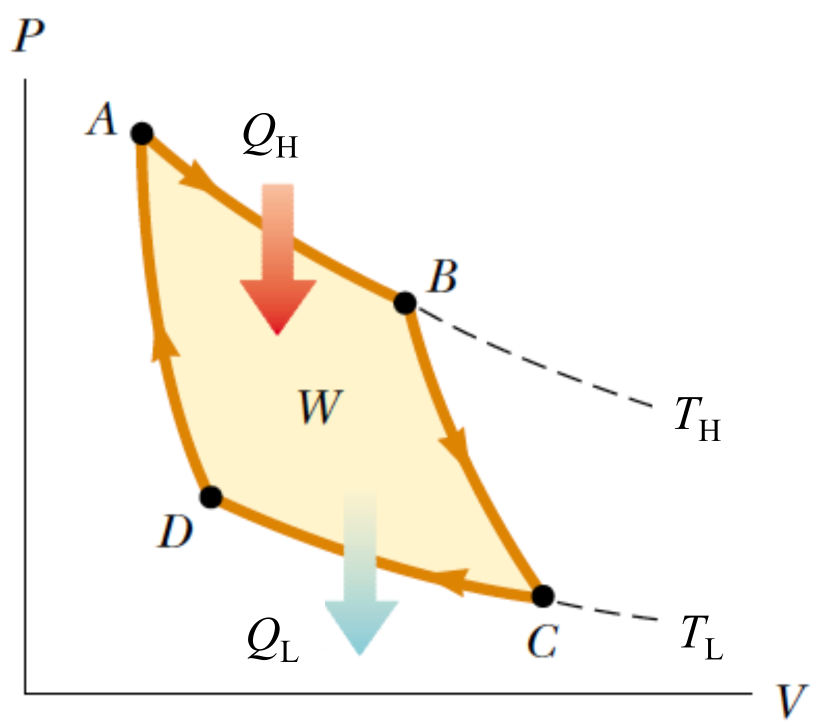
– Em 1824, Carnot propôs uma máquina térmica ideal (modelo teórico), cujo funcionamento de baseava em um ciclo quase-estático composto por dois processos isotérmicos e dois adiabáticos.





$Q_H > 0$, $Q_L > 0$, $W_{liq} > 0$ (sinais serão indicados explicitamente).

– **Problema**: A figura abaixo ilustra o ciclo de Carnot, composto pela expansão isotérmica *AB*, durante a qual o gás absorve calor Q_H do reservatório "quente", expansão adiabática *BC*, contração isotérmica *CD*, durante a qual o gás cede calor Q_L ao reservatório "frio", e pela contração isotérmica *DA*.



$Q_H > 0$, $Q_L > 0$, $W_{liq} > 0$
(sinais serão indicados explicitamente)

(a) Demonstre as relações:

$$Q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_L = nRT_L \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

(b) Demonstre a expressão abaixo para a eficiência da Máquina de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Dica: explore a equação de estado e a relação anteriormente discutida para processos adiabáticos, $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$

(a) Aplicando a Primeira Lei aos processos isotérmicos (lembre-se, o símbolo Q_L denota o módulo do calor transferido ao reservatório “frio”):

$$\Delta U_{AB} = 0 \Longrightarrow Q_H = W_{AB} = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Delta U_{CD} = 0 \Longrightarrow -Q_L = W_{CD} = nRT_L \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

(b) Sendo a eficiência de uma máquina térmica $\eta = 1 - Q_L/Q_H$, vamos tomar:

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}\frac{\ln(V_C/V_D)}{\ln(V_B/V_A)}$$

Considerando os processos adiabáticos:

$$\begin{aligned} T_H V_B^{\gamma-1} &= T_L V_C^{\gamma-1} \\ T_H V_A^{\gamma-1} &= T_L V_D^{\gamma-1} \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\eta = \underbrace{1 - \frac{Q_L}{Q_H}}_{\text{definição geral}} = \underbrace{1 - \frac{T_L}{T_H}}_{\text{Máquina de Carnot}}$$

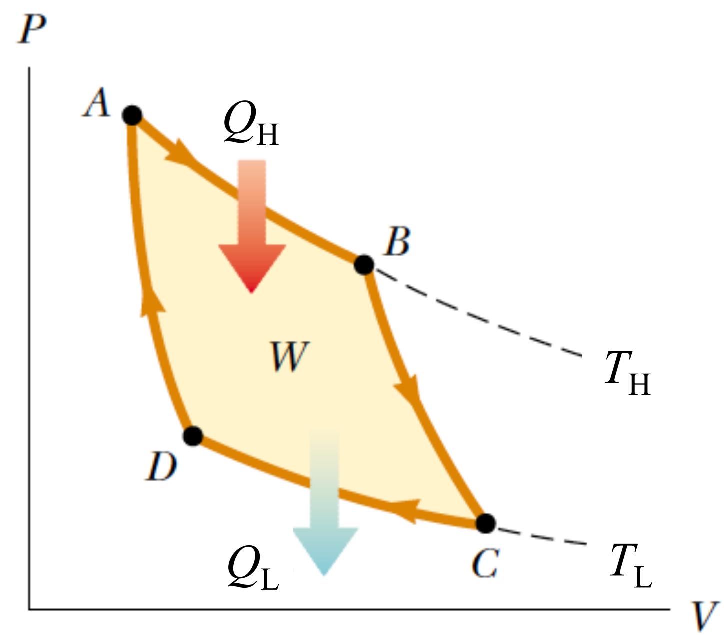
Ciclo de Carnot

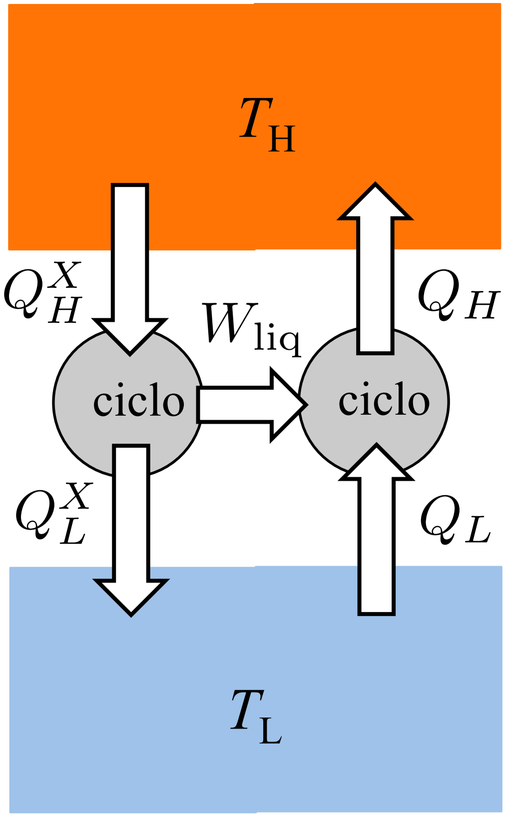
– A Máquina de Carnot é um modelo que estabelece o limite teórico para a eficiência das máquinas térmicas:

– Teorema de Carnot: Nenhuma máquina térmica, operando entre reservatórios com temperaturas $T_H > T_L$, pode ser mais eficiente que a *máquina de Carnot operando entre reservatórios com as mesmas temperaturas*.

$$\boxed{\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}}$$

Para demonstrar o Teorema de Carnot, vamos admitir uma máquina térmica X mais eficiente que a de Carnot ($\eta_X > \eta_{\text{Carnot}}$), e acoplar a máquina X a um refrigerador de Carnot (máquina de Carnot com ciclo de sentido inverso ao da figura).





– Primeira Lei aplicada ao sistema acoplado (máquina X e refrigerador de Carnot), com sinais explicitamente indicados e símbolos em módulo:

$$W_{\mathrm{liq}} = Q_H^X - Q_L^X = Q_H - Q_L$$

$$Q_H^X - Q_H = Q_L^X - Q_L \qquad \text{(i)}$$

– Eficiência (máquinas térmicas):

$$\eta_X > \eta_{\mathrm{Carnot}} \Rightarrow \frac{|W_{\mathrm{liq}}|}{Q_H^X} > \frac{|W_{\mathrm{liq}}|}{Q_H}$$

$$\Rightarrow Q_H^X - Q_H < 0 \qquad \text{(ii)}$$

– Utilizando (i) e (ii): $Q_L^X - Q_L < 0$

– O conjunto (máquina X + refrigerador de Carnot) é um refrigerador "miraculoso", que transfere calor (Q_L – $Q^X{}_L$) > 0 do reservatório "frio" ao "quente", violando o enunciado de Clausius da Segunda Lei.

Questão: Considere as seguintes máquinas térmicas:

i) um motor que, por ciclo, absorve 5000J de calor e rejeita 4500J de calor;

ii) um motor que, por ciclo, absorve 25kJ de calor e realiza 2kJ de trabalho;

iii) um motor que, por ciclo, realiza 400J de trabalho e rejeita 2800J de calor.

1) As eficiências são tais que:

a) $\eta_i > \eta_{ii} > \eta_{iii}$ b) $\eta_i > \eta_{iii} > \eta_{ii}$

c) $\eta_{iii} > \eta_i > \eta_{ii}$ d) $\eta_{iii} > \eta_{ii} > \eta_i$

e) $\eta_{ii} > \eta_{iii} > \eta_i$ e) $\eta_{ii} > \eta_i > \eta_{iii}$

2) Admita que o motor (iii) seja uma máquina de Carnot e que os motores (i) e (ii) sejam motores reais. As temperaturas dos reservatórios utilizados na operação dessas máquina são tais que (indique todas as corretas):

f) $T_L^{iii} < 0.875\ T_H^{iii}$ (i) $T_L^{ii} < 0.920\ T_H^{ii}$ l) $T_L^{i} < 0.900\ T_H^{i}$

g) $T_L^{iii} = 0.875\ T_H^{iii}$ (j) $T_L^{ii} = 0.920\ T_H^{ii}$ m) $T_L^{i} = 0.900\ T_H^{i}$

h) $T_L^{iii} > 0.875\ T_H^{iii}$ (k) $T_L^{ii} > 0.920\ T_H^{ii}$ n) $T_L^{i} > 0.900\ T_H^{i}$

1) eficiências:

i) $$\eta_i = \frac{W^i}{Q_H^i} = 1 - \frac{Q_L^i}{Q_H^i} = 1 - \frac{4500}{5000} = 0.10$$

ii) $$\eta_{ii} = \frac{W^{ii}}{Q_H^{ii}} = \frac{2}{25} = 0.08$$

iii) $$\eta_{iii} = \frac{W^{iii}}{Q_H^{iii}} = \frac{W^{iii}}{W_L^{iii}+Q_L^{iii}} = \frac{400}{400+2800} = 0.125$$

2) temperaturas: para a Máquina de Carnot (motor iii):

$$\eta_{iii} = 1 - \frac{T_L^{iii}}{T_H^{iii}} = 0.125 \implies \frac{T_L^{iii}}{T_H^{iii}} = 0.825$$

A eficiência dos motores reais é inferior ao desempenho da Máquina de Carnot operando entre mesmas temperaturas:

$$0.08 = \eta_{ii} < 1 - \frac{T_L^{ii}}{T_H^{ii}} \implies \frac{T_L^{ii}}{T_H^{ii}} < 0.92$$

$$0.10 = \eta_{ii} < 1 - \frac{T_L^{i}}{T_H^{i}} \implies \frac{T_L^{i}}{T_H^{i}} < 0.900$$

Entropia, Processos Reversíveis e Irreversíveis

– Os processos naturais são *irreversíveis*:

– Apenas processos idealizados que ocorrem na condição de quase equilíbrio (processos quase-estáticos) são *reversíveis*.

– <u>Definição</u>: Se um sistema termodinâmico à temperatura T troca calor dQ em um processo *reversível*, sua variação de entropia (dS) é dada por:

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad \text{(processo reversível infinitesimal)}$$

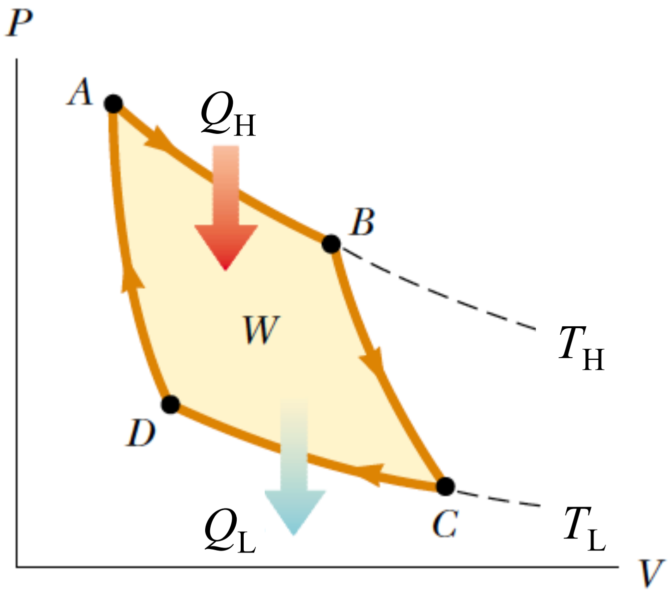
– Por clareza notacional, vamos denotar o calor trocado *reversivelmente* (em um processo reversível) por dQ_{rev}, de modo que:

$$\boxed{dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}}$$

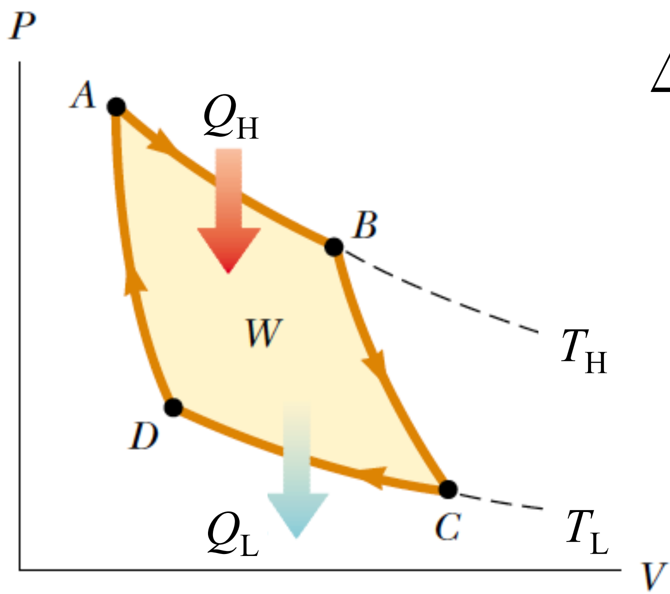
Entropia, Processos Reversíveis e Irreversíveis

A Máquina de Carnot é uma *máquina térmica reversível*, pois seu funcionamento é baseado em processos reversíveis (quase-estáticos).

Problema: Calcule a variação de entropia da substância de trabalho em um ciclo da Máquina de Carnot, $\Delta S_{\text{ciclo}} = \oint dS$.



Entropia, Processos Reversíveis e Irreversíveis



$$\Delta S_{\text{ciclo}} = \oint dS = \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} =$$

$$= \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + 0 + \int_C^D \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + 0 =$$

$$= \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L}$$

Da discussão sobre a eficiência da Máquina de Carnot, sabemos que $Q_L/Q_H = T_L/T_H$, donde $Q_L/T_L = Q_H/T_H$. Portanto:

$$\boxed{\Delta S_{\text{ciclo}} = \oint dS = 0}$$

(A Entropia é uma Função de Estado)

Demostra-se que esse resultado é válido para qualquer ciclo reversível (Teorema de Clausius).