

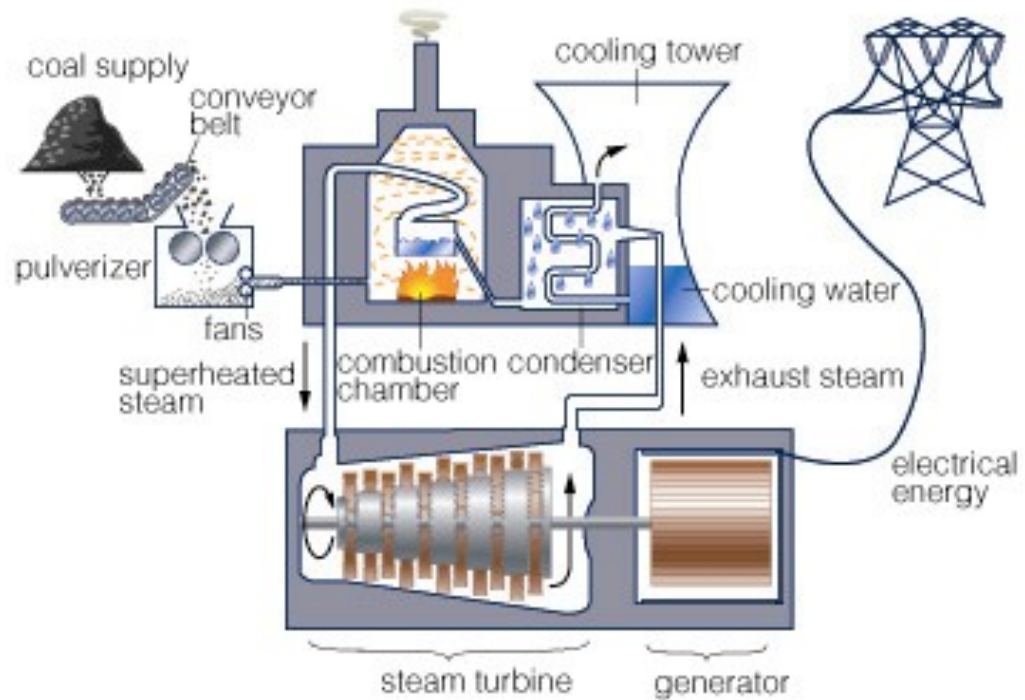
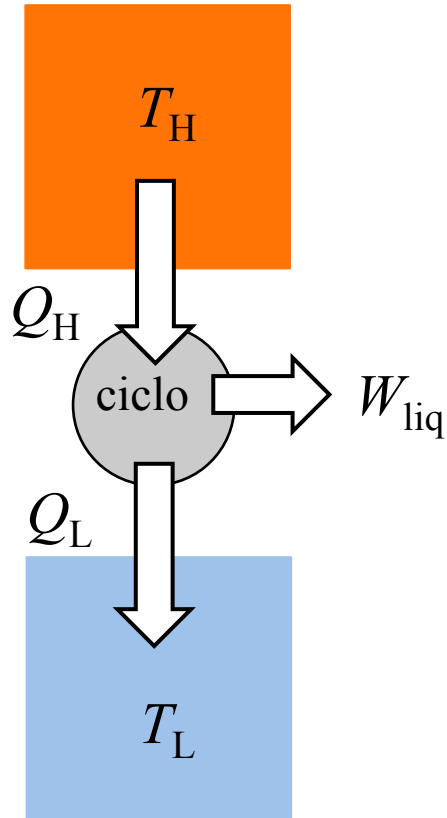


4300159 – Física do Calor

## **Segunda Lei da Termodinâmica – II**

- A reversão dos processos não violaria a Primeira Lei! Trata-se de um Princípio de *Conservação*.
- O Princípio físico relacionado à irreversibilidade é a Segunda Lei da Termodinâmica.
- A grandeza física associada à irreversibilidade é a *Entropia*. Na disciplina, iremos abordar a Entropia Termodinâmica, definida por Clausius.
- O *Enunciado de Kelvin* da Segunda Lei, também denominado de Kelvin-Planck, afirma ser *impossível um processo (cíclico) cujo único efeito seja a completa conversão do calor absorvido em trabalho*.
- Por *único efeito*, deve ser entendida a restauração do estado inicial, de forma que o enunciado se refere a *processos cíclicos*.

# Máquinas Térmicas



[http://highered.mheducation.com/sites/0070890862/student\\_view0/chapter6/study\\_quiz\\_2.html](http://highered.mheducation.com/sites/0070890862/student_view0/chapter6/study_quiz_2.html)

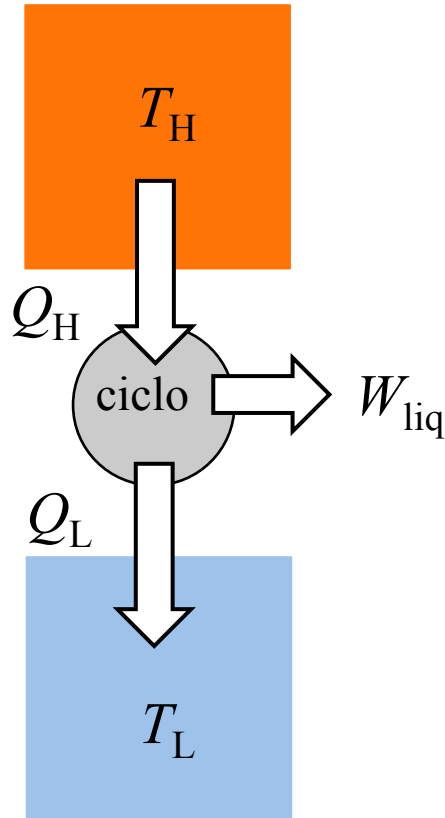
H = "high" (alta)

L = "low" (baixa)

liq = líquido em um ciclo

Usina Termoelétrica

# Máquinas Térmicas: Convenção



H = “high” (alta)

L = “low” (baixa)

liq = líquido em um ciclo

– O esquema da máquina térmica, mostrado ao lado, envolve uma dificuldade notacional. O reservatório de alta temperatura cede, a cada ciclo, calor  $Q_H$  para a substância de trabalho. Assim, se considerarmos que o reservatório é o sistema de interesse, teremos  $Q_H < 0$ , ao passo que  $Q_H > 0$  se o sistema de interesse for a substância de trabalho (semelhante para  $Q_L$ ).

– Iremos convencionar que  $Q_H$ ,  $Q_L$ , e  $W_{liq}$  denotam grandezas *positivas*. Os sinais serão *explicitamente indicados* ( $\pm Q_H$ ,  $\pm Q_L$ ,  $\pm W_{liq}$ ) de acordo com a situação de interesse.

– O sentido do trânsito de calor também será indicado por setas nos diagramas (ver exemplo ao lado).

# Eficiência de Máquinas Térmicas

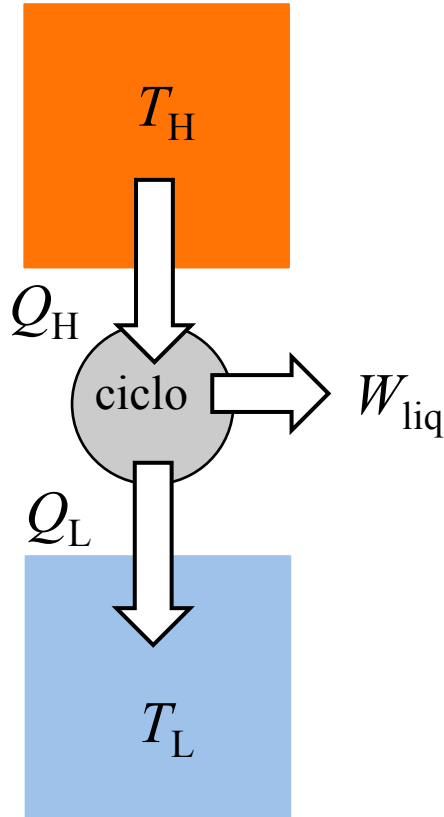
– Primeira Lei aplicada ao ciclo da substância de trabalho:

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 = Q_{\text{liq}} - W_{\text{liq}} \\ &= (Q_H - Q_L) - W_{\text{liq}}\end{aligned}$$

$$Q_H = W_{\text{liq}} + Q_L$$

– Por ciclo, a máquina absorve calor  $Q_H$  do reservatório “quente” e realiza trabalho  $W_{\text{liq}}$ , sendo razoável definir sua eficiência ( $\eta$ ) na forma

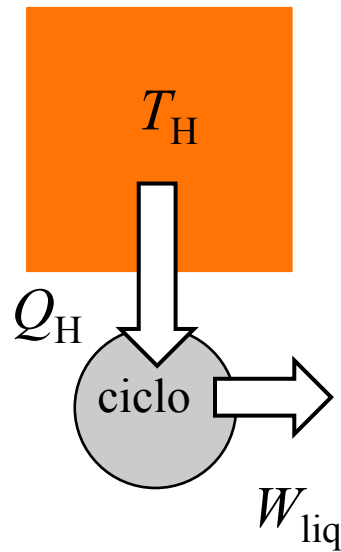
$$\eta = \frac{W_{\text{liq}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$



H = “high” (alta)

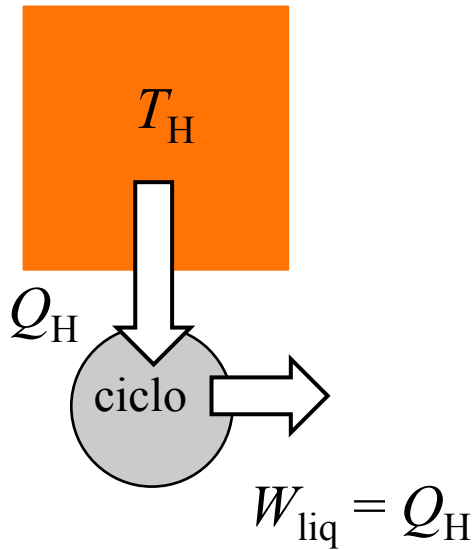
L = “low” (baixa)

liq = líquido em um ciclo



**Questão)** Caso  $Q_L = 0$ , a eficiência da máquina térmica seria 100%. Por que não construir uma máquina térmica com essa característica, dispensando o reservatório de baixa temperatura?

$$\eta = \frac{W_{\text{liq}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

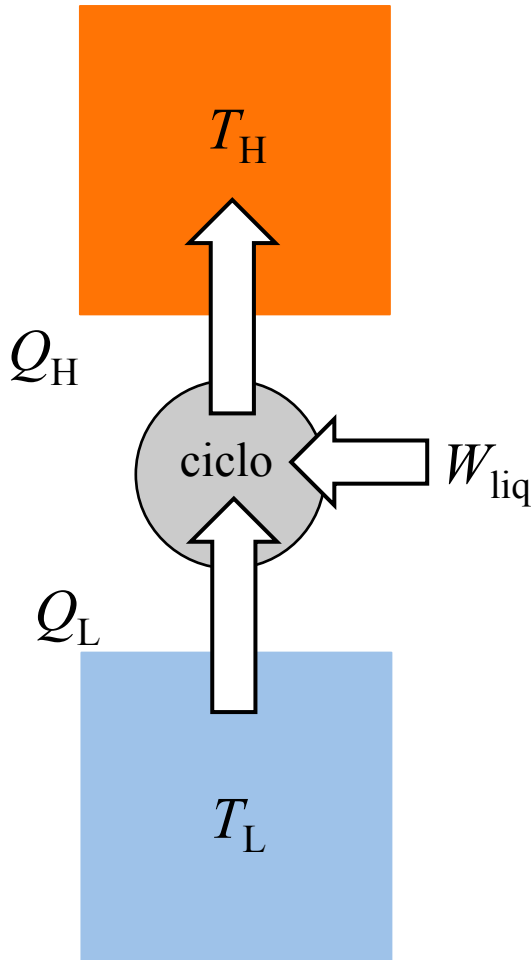


– Essa máquina térmica “miraculosa” seria uma flagrante violação da Segunda Lei, pois, em um *ciclo* da substância de trabalho, o calor  $Q_H$  absorvido do reservatório de alta temperatura seria integralmente convertido em trabalho!

Basta aplicar a Primeira Lei para verificar a afirmação acima:

$$\begin{aligned}\Delta U = 0 &= Q_{liq} - W_{liq} \\ &= Q_H - W_{liq} \implies Q_H = W_{liq}\end{aligned}$$

# Refrigeradores e Bombas de Calor

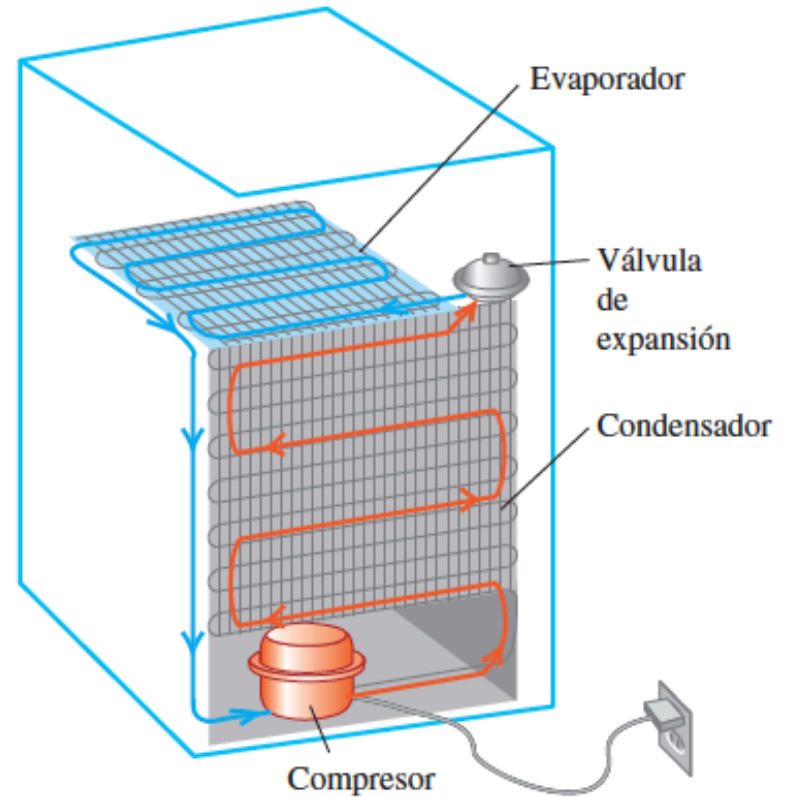
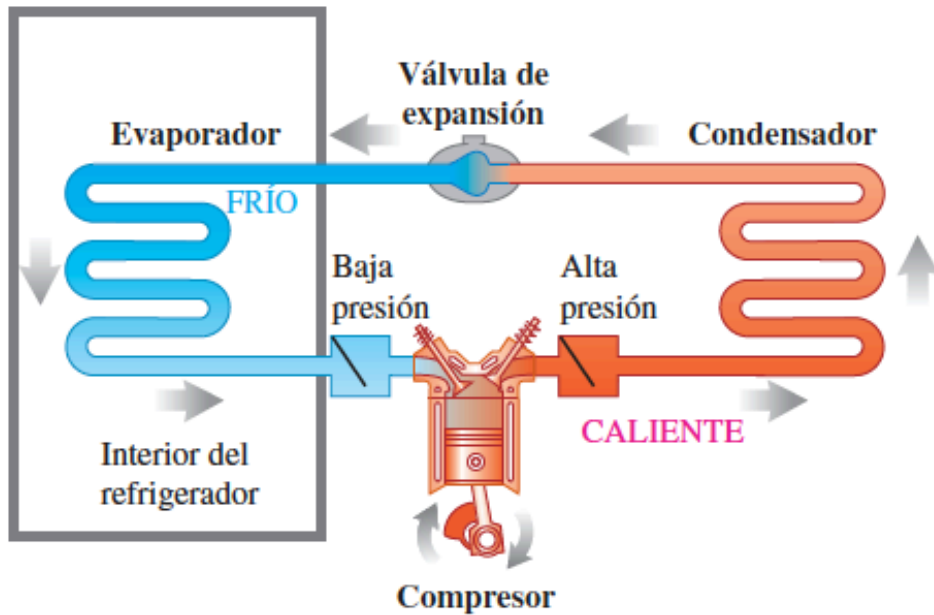


– Invertendo o sentido do ciclo de uma máquina térmica, esta irá transferir calor (líquido) do reservatório de baixa temperatura ao reservatório de alta temperatura, à custa do trabalho  $-W_{liq}$  (energia flui mecanicamente do entorno para o sistema).

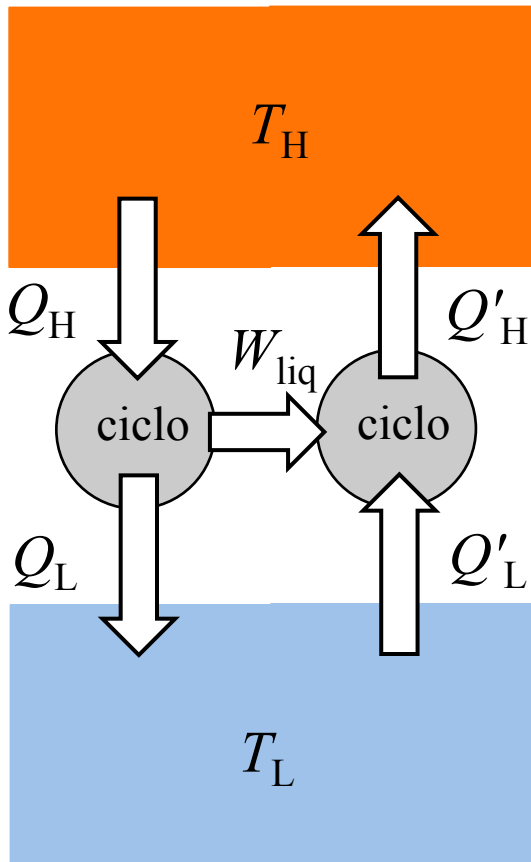
– A máquina térmica funcionando ao reverso (ciclo termodinâmico percorrido no sentido inverso) pode funcionar como refrigerador (do lado  $T_L$ ) ou bomba de calor (do lado  $T_H$ ).



# Refrigeradores e Bombas de Calor



# Máquina Térmica e Refrigerador Acoplados



– Admita que (i) os ciclos de uma máquina térmica e de um refrigerador sejam ajustados para que o trabalho realizado pela máquina térmica seja utilizado para funcionamento do refrigerador; e (ii) ambos os dispositivos funcionem em contato térmico com os mesmos reservatórios.

– Ciclo da substância de trabalho da máquina térmica:

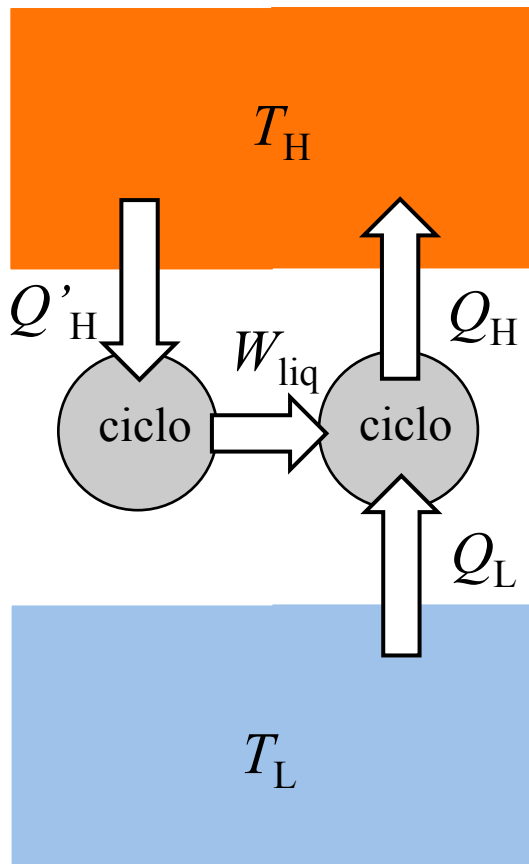
$$\Delta U = 0 \Rightarrow (Q_H - Q_L) - W_{\text{liq}} = 0$$

$$W_{\text{liq}} = Q_H - Q_L$$

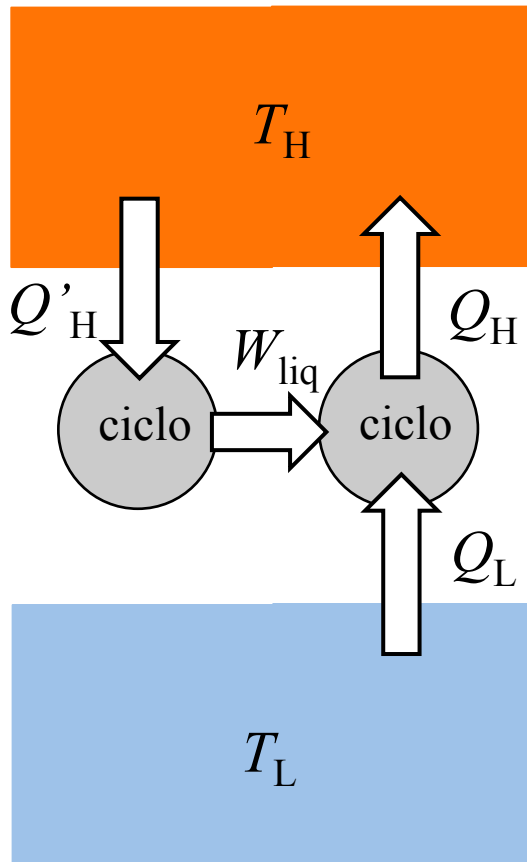
– Ciclo da substância de trabalho do refrigerador:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow (-Q'_H + Q'_L) - (-W_{\text{liq}}) = 0$$

$$W_{\text{liq}} = Q'_L - Q'_H$$



– **Questão:** O que aconteceria se um refrigerador pudesse ser acoplado a uma máquina térmica “miraculosa”, tal como indicado? Em outras palavras, avalie o funcionamento do *conjunto* máquina “miraculosa” + refrigerador.



Primeira Lei aplicada à substância de trabalho do refrigerador (conforme discussão anterior):

$$W_{liq} = Q_H - Q_L$$

Agora faremos o mesmo com a substância de trabalho da máquina térmica “miraculosa”:

$$W_{liq} = Q'_H = Q_H - Q_L$$

Note que a máquina e o refrigerador acoplados podem ser entendidos em conjunto, como um equipamento. Por ciclo, o conjunto não realiza trabalho, pois:

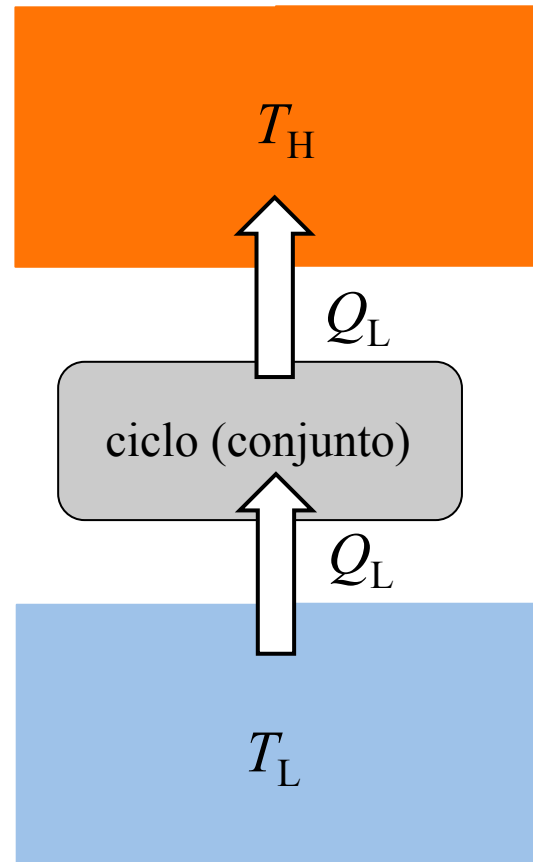
$$W_{ciclo} = W_{maq} + W_{ref} = +W_{liq} - W_{liq} = 0$$

Por ciclo, o conjunto retira calor  $Q_L$  do reservatório “frio”, e cede ao reservatório “quente” calor  $(Q_H - Q'_H)$ . No entanto,

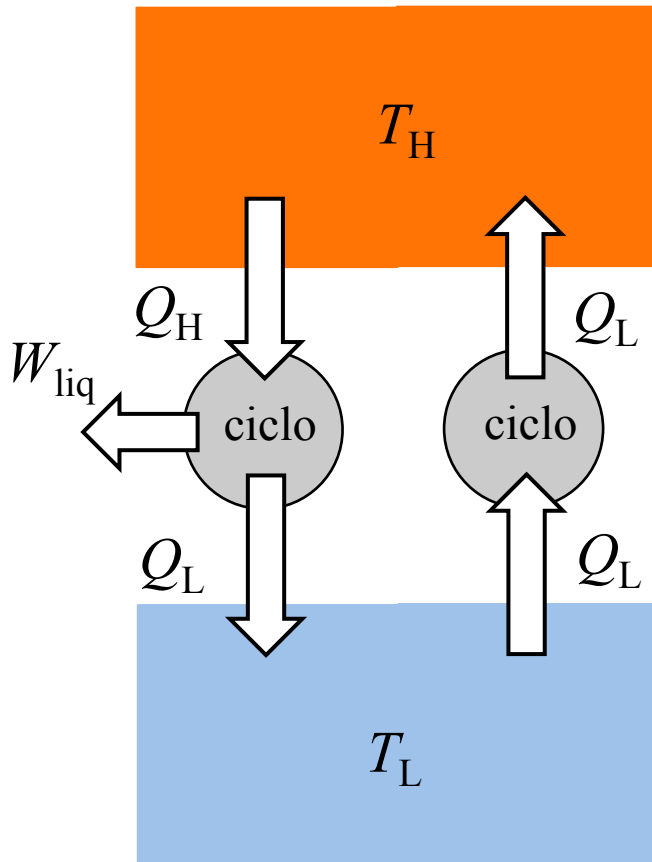
$$Q_H - Q'_H = Q_H - (Q_H - Q_L) = Q_L$$

– Ao admitir a máquina “miraculosa” (isto é, ao permitir a violação da Segunda Lei), obtivemos um dispositivo (refrigerador + máquina “miraculosa”) que transfere calor  $Q_L$ , *por ciclo*, do reservatório “frio” para o reservatório “quente”, sem realização de trabalho (líquido). Um refrigerador “miraculoso” !

Violar Segunda Lei  $\implies$

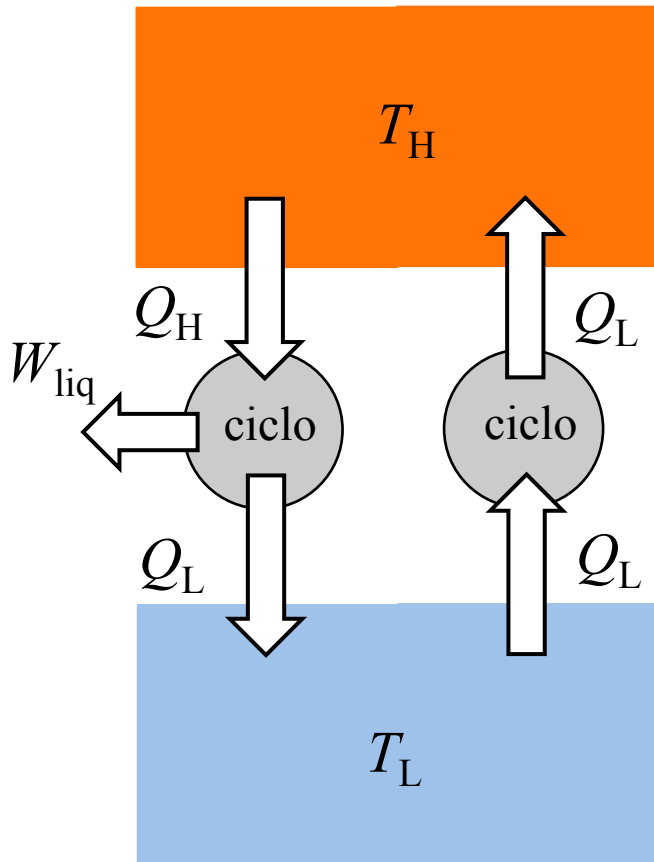


Refrigerador Miraculoso



– **Questão:** Considere um refrigerador “miraculoso” e uma máquina térmica funcionando entre os mesmos reservatórios, tal como indicado.

Perceba que o conjunto dos dois dispositivos funciona como uma máquina térmica, pois  $W_{liq} > 0$ . O funcionamento desta máquina térmica (dispositivos em conjunto) violaria a Segunda Lei?



A Primeira Lei aplicada à máquina térmica, permite obter o trabalho em cada ciclo,

$$W_{\text{liq}} = (Q_H - Q_L).$$

A cada ciclo, o conjunto formado pela máquina e pelo refrigerador absorve calor

$$(Q_H - Q_L)$$

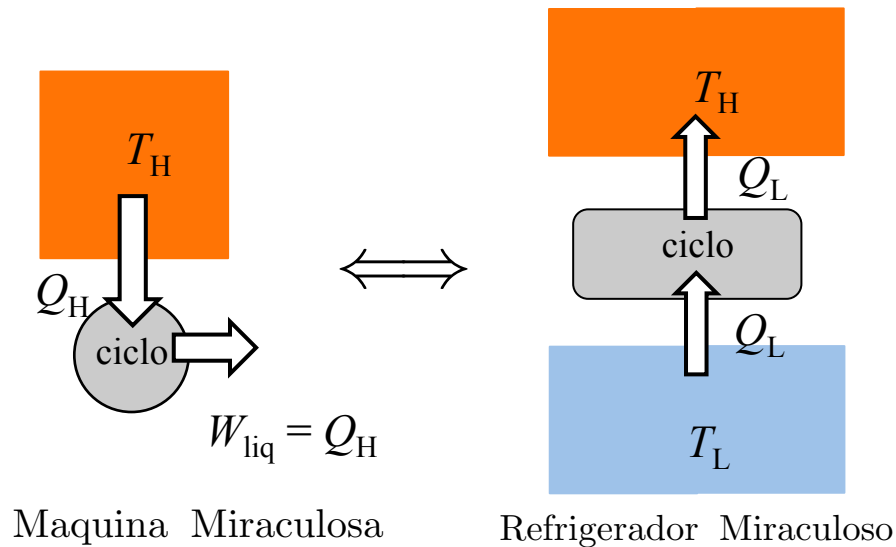
do reservatório “quente” e rejeita

$$(Q_L - Q_L) = 0$$

ao reservatório “frio”.

Dessa forma, o conjunto opera como uma máquina térmica “miraculosa”, convertendo todo o calor  $(Q_H - Q_L)$  absorvido em trabalho.

Há, portanto, violação da Segunda Lei (enunciado de Kelvin).



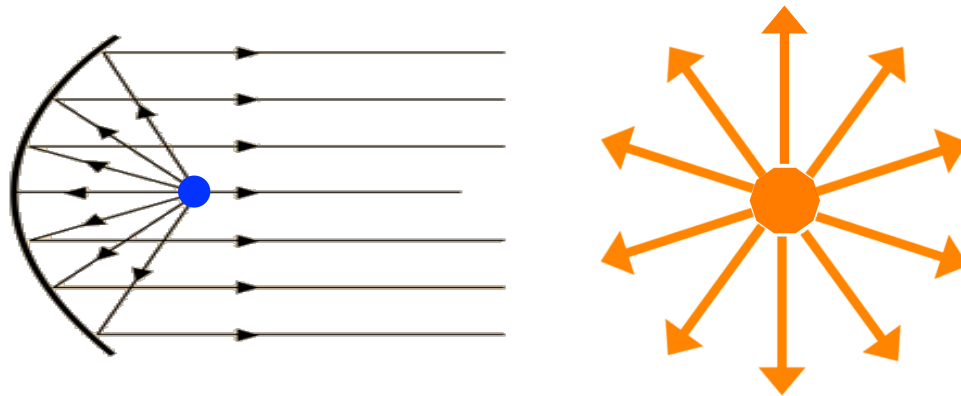
– A máquina “miraculosa” (violação da Segunda Lei) é equivalente a um refrigerador “miraculoso”. Portanto, há uma forma equivalente de enunciar a Segunda Lei, denominada Enunciado de Clausius: *é impossível que o único efeito de um processo (cíclico) seja transferir calor de um reservatório de baixa temperatura a outro de alta temperatura.*

Mais uma vez, perceba que *único efeito* implica processo cíclico (mudanças de estado seriam outros efeitos). A realização de trabalho no processo cíclico, necessária ao funcionamento de um refrigerador real, também seria um efeito adicional (possibilidade descartada pelo Enunciado de Clausius).



– **Questão:** Na figura abaixo, o objeto azul (“frio”) tem temperatura mais baixa que o objeto laranja (“quente”). Ambos emitem calor em forma de radiação (todos os corpos o fazem!), tal como indicado pelas setas. Como o objeto frio se localiza no ponto focal de um espelho, parte substancial da radiação emitida chega ao corpo quente. Este, por sua vez, emite radiação em todas as direções, de forma que apenas uma pequena parcela atinge o corpo frio.

É razoável admitir uma construção desse tipo garantindo que o corpo frio transfira mais calor ao corpo quente do que o contrário, de forma que calor seja transferido do corpo frio ao quente sem realização de trabalho. Esse fato constituiria uma violação do enunciado de Clausius da Segunda Lei?



O enunciado de Clausius proíbe que a transferência de calor de um objeto frio a outro quente seja o *único efeito* de um processo termodinâmico. Portanto, o enunciado se refere a processos *cíclicos*, nos quais o estado inicial do sistema é restaurado. Caso contrário, ocorreria um efeito adicional: a mudança de estado. Também não pode haver realização de trabalho, que também constituiria efeito adicional.

Na situação proposta, a radiação emitida pelo objeto frio supera a absorvida, fazendo com que sua temperatura diminua, isto é, que haja variação do seu estado termodinâmico. O objeto quente também mudará de estado (a menos que absorva e emita a mesma quantidade de calor por unidade de tempo).

A transferência de calor do objeto frio ao quente, ainda que sem realização de trabalho, não é o único efeito (também há mudança de estado, pois não há ciclo). Portanto, não há violação da Segunda Lei.

