

6-Máquinas Térmicas, Refrigeradores, e a Segunda Lei

1 Conversão de Trabalho em Calor, e Vice Versa

Quando atritamos dois objetos, eles tendem a ter sua energia interna aumentada, devido ao trabalho feito por fricção. A temperatura dos objetos tende a aumentar. Se os objetos não estão isolados, no entanto, o trabalho feito transforma-se em calor, que flui para a vizinhança. Se a vizinhança é um reservatório térmico, o processo pode continuar indefinidamente, sem mudança apreciável de temperatura do sistema. Como não há mudança de estado do sistema, o resultado do processo é a conversão de trabalho mecânico em calor. Em geral, trabalho W de qualquer tipo pode ser feito sobre um sistema em contato com um reservatório, originando um fluxo Q de calor sem alterar o estado do sistema. O sistema atua apenas como um intermediário. Pela primeira lei, W deve ser igual a Q , e a transformação de trabalho em calor ocorre com eficiência de 100%. Além disso, o processo pode continuar indefinidamente.

O processo inverso, conversão de calor em trabalho, poderia em princípio envolver algo semelhante, um processo que continuaria indefinidamente sem alterar o estado do sistema. À primeira vista, a expansão isotérmica de um gás ideal poderia ser esse processo. Como $\Delta U = 0$, $W = Q$, e o calor é convertido completamente em trabalho. Esse processo, no entanto, envolve mudança de estado do gás. O volume aumenta e a pressão diminui, até que o processo pára. Ele não pode prosseguir indefinidamente.

O que é preciso é uma série de processos em que o sistema volte ao estado inicial, ou seja, um *ciclo*. Cada processo do ciclo pode envolver fluxo de calor do sistema ou para ele, e a realização de trabalho pelo sistema ou sobre ele. Para um ciclo completo, definimos

Q_H = quantidade de calor absorvida pelo sistema;

Q_C = quantidade de calor cedida pelo sistema;

W = trabalho resultante feito pelo sistema.

Definimos Q_H e Q_C como números *positivos*. Se $Q_H > Q_C$ e W é feito pelo sistema, o equipamento mecânico através do qual o sistema sofre o ciclo, é chamado uma *máquina térmica* (“heat engine”). O rendimento, ou *eficiência térmica* η da máquina é definido como a razão entre o trabalho total realizado em um ciclo e o calor trocado com o reservatório a alta temperatura,

$$\eta = \frac{W}{Q_H}. \quad (1)$$

Aplicando a primeira lei a um ciclo completo e lembrando que $\Delta U = 0$,

$$\begin{aligned} Q_H - Q_C &= W, \\ \eta &= \frac{Q_H - Q_C}{Q_H}, \\ \eta &= 1 - \frac{Q_C}{Q_H}. \end{aligned} \quad (2)$$

Assim η será um (eficiência de 100%) quando Q_C é zero. Veremos mais tarde sob que condições isso é possível em princípio e porque não é possível na prática.

A transformação de calor em trabalho pode ocorrer de forma geral por dois tipos de máquinas: a *máquina de combustão externa*, como a máquina a vapor, e a *máquina de combustão interna*, como os motores a gasolina e a diesel. Nos dois tipos, um gás ou uma mistura de gases em um cilindro sofre um ciclo, fazendo um pistão se mover. Nos dois tipos de máquinas é preciso que, em certa etapa do ciclo, o gás no cilindro tenha sua pressão e temperatura aumentada. Nas máquinas de Stirling e a vapor isso é conseguido com um forno externo. Nas máquinas de combustão interna isso ocorre devido a reações químicas no cilindro.

2 A Máquina de Stirling

Em 1816 Robert Stirling desenhou uma máquina que converte parte da energia liberada pela queima de um combustível em trabalho. Dois pistões estão conectados a um sistema de engrenagens, e movem-se em fases diferentes. O espaço entre os dois pistões contém um gás, e um lado do espaço está em contato com um reservatório quente (combustível queimando), e o outro lado do espaço em contato com um reservatório frio. Entre as duas porções do gás está um equipamento R , chamado um *regenerador*, com condutividade térmica baixa o suficiente para suportar a diferença de temperatura entre as porções quente e fria sem condução de calor apreciável. O ciclo de Stirling idealizado consiste de quatro processos esquematizados no diagrama $p - V$ da figura 1.

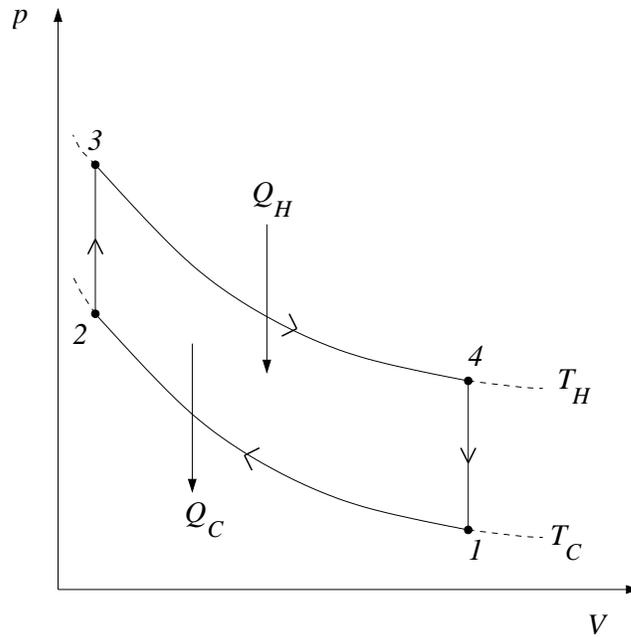


Fig. 1. Diagrama $p - V$ para o ciclo de Stirling idealizado.

O resultado do ciclo é a absorção de calor Q_H do reservatório a temperatura T_H , a rejeição de calor Q_C para o reservatório frio a temperatura T_C , e a realização de trabalho $W = Q_H - Q_C$ sobre a vizinhança. Nos dois processos em que o volume é constante, não há transferência líquida de calor.

O diagrama idealizado é obtido com as seguintes hipóteses:

1. o gás é ideal;
2. não há perda de gás;
3. não há fluxo de calor através das paredes do cilindro;
4. não há fluxo de calor pelo regenerador;
5. não há fricção.

Mesmo se essas idealizações pudessem ser feitas na prática, ainda haveria algum calor Q_C cedido, e o calor Q_H não poderia ser convertido completamente em trabalho.

Vamos calcular o rendimento para uma máquina térmica operando segundo o ciclo de Stirling (fig. 1), com um gás ideal como substância de trabalho. Nos processos isotérmicos $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$ não há variação da energia interna, pois $U = U(T)$ (gás ideal). Aplicando a primeira lei a essas etapas temos

$$\begin{aligned}
U_4 - U_3 = 0 &= Q_H - W_{34} \rightarrow Q_H = W_{34}, \\
U_2 - U_1 = 0 &= Q_C - W_{12} \rightarrow Q_C = W_{12}.
\end{aligned}$$

O trabalho realizado por um gás ideal em uma expansão (ou contração) isotérmica foi estudado no capítulo 3. Temos

$$\begin{aligned}
W &= \int \vec{d}W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}, \\
W &= nRT(\ln V_f - \ln V_i) = nRT \ln(V_f/V_i).
\end{aligned}$$

Para uma expansão temos $W > 0$, e para uma contração temos $W < 0$. Nos cálculos de rendimento estamos interessados no valor absoluto do calor trocado, portanto,

$$\begin{aligned}
Q_H &= nRT_H \ln(V_4/V_3) = nRT_H \ln(V_1/V_2), \\
Q_C &= nRT_C \ln(V_1/V_2),
\end{aligned}$$

pois $V_4 = V_1$ e $V_3 = V_2$. Portanto, o rendimento é

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}.$$

3 Motores de Combustão interna

Em um motor a gasolina, as diversas etapas de um ciclo podem ser aproximadas pelo *ciclo Otto* (fig. 2). Considerando um gás ideal como substância de trabalho, com calor específico constante, temos nas etapas a volume constante,

$$\begin{aligned}
Q_H &= nc_V(T_3 - T_2), \\
Q_C &= nc_V(T_4 - T_1),
\end{aligned}$$

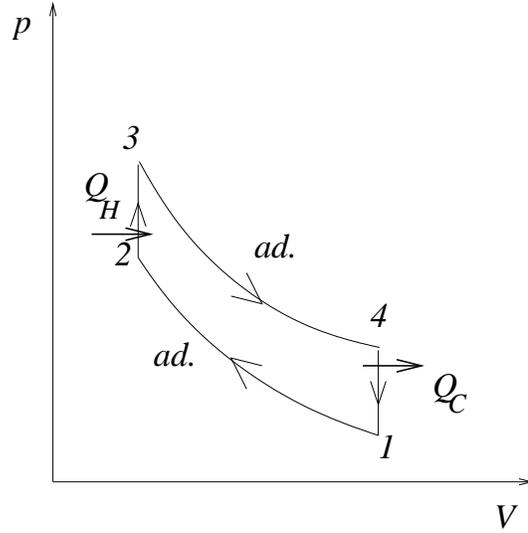


Fig. 2. Diagrama $p - V$ para o ciclo Otto.

Como em um processo adiabático de um gás ideal temos $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$, podemos escrever

$$\begin{aligned} T_3 V_3^{\gamma-1} &= T_4 V_4^{\gamma-1}, \\ T_2 V_2^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

Como $V_1 = V_4$ e $V_2 = V_3$, obtemos

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1},$$

logo,

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_4}{T_3} \frac{1 - T_1/T_4}{1 - T_2/T_3} = \frac{T_4}{T_3}.$$

Usando as relações anteriores, chegamos a

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

A razão V_1/V_2 ($= V_4/V_3$) é chamada *razão de compressão* r ,

$$r = \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Com isso podemos escrever o rendimento para o ciclo Otto como

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}.$$

4 O Enunciado de Kelvin-Planck da Segunda Lei

A Termodinâmica se originou da tentativa de converter calor em trabalho e desenvolver a teoria da operação de equipamentos para esse propósito. É natural portanto que uma das leis fundamentais da termodinâmica seja baseada na operação de máquinas térmicas. As características básicas dos ciclos das máquinas térmicas são:

1. Há algum processo ou série de processos nos quais há a absorção de calor de um reservatório externo a alta temperatura (chamado de *reservatório quente*).
2. Há algum processo ou série de processos nos quais há a rejeição de calor para um reservatório externo a baixa temperatura (chamado de *reservatório frio*).

Isto é representado esquematicamente na figura 3. Nenhuma máquina foi desenvolvida que convertesse o calor extraído de um reservatório em trabalho sem rejeitar algum calor para um reservatório a temperatura mais baixa.

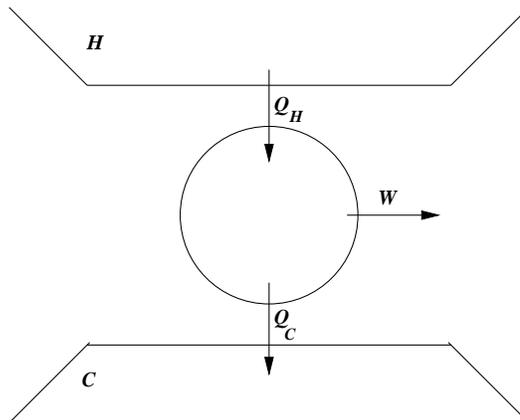


Fig. 3. Representação simbólica de uma máquina térmica. O reservatório quente é H e o reservatório frio é C .

Essa afirmação negativa, que é o resultado da experiência em engenharia, constitui a *segunda lei da termodinâmica*, e tem sido formulada em várias formas. O enunciado original de Kelvin é:

“É impossível por meio de um agente material inanimado, obter um efeito mecânico de qualquer porção de matéria, resfriando-a abaixo da temper-

atura do objeto vizinho mais frio.”

Nas palavras de Planck:

“É impossível construir uma máquina que, operando em um ciclo, produza como único efeito trabalho mecânico e o resfriamento de um reservatório quente.”

Combinando os dois enunciados temos o *enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei*:

“Nenhum processo é possível cujo *único* resultado seja a absorção de calor de um reservatório e a conversão deste calor em trabalho.”

Devemos observar que nenhuma dessas impossibilidades viola a primeira lei. Não há nada na primeira lei que exclua a possibilidade de converter calor completamente em trabalho. A segunda lei não é uma dedução da primeira, mas uma lei da natureza separada, referindo-se a um aspecto da natureza diferente daquele na primeira lei. A primeira lei proíbe a criação ou destruição da energia; a segunda proíbe a utilização de energia em uma forma particular. A operação contínua de uma máquina que cria sua própria energia e assim viola a primeira lei é chamada *movimento perpétuo do primeiro tipo*. A operação de uma máquina que utiliza a energia interna de apenas um reservatório, portanto violando a segunda lei, é chamada *movimento perpétuo do segundo tipo*.

5 O Enunciado de Clausius da Segunda Lei

Se um ciclo é percorrido na direção oposta àquela em uma máquina térmica, o resultado líquido é a absorção de calor a baixa temperatura, a rejeição de uma quantidade *maior* de calor a alta temperatura, e um trabalho feito *sobre* o sistema. Um equipamento que executa um ciclo nessa direção é chamado um *refrigerador*, e o sistema executando o ciclo é chamado um *refrigerante*.

A figura 4 mostra um diagrama esquemático de refrigeração. A massa de líquido refrigerante é constante, e passa da porção de armazenamento, onde se encontra na mesma pressão e temperatura do condensador, através da válvula de estrangulamento (*“throttling valve”*), através do evaporador, para o compressor, e finalmente de volta para o condensador.

No condensador o refrigerante está em uma pressão alta e em uma temperatura tão baixa quanto pode ser obtida com ar ou água. O líquido refrigerante é sempre de uma natureza tal que, nessa pressão e temperatura, é um líquido saturado. Quando um fluido passa por uma abertura estreita (uma válvula em agulha) de uma região de pressão alta constante para uma região de pressão

baixa constante adiabaticamente, dizemos que sofreu um processo de estrangulamento (“*throttling process*”), ou uma *expansão de Joule-Thomson* ou de *Joule-Kelvin*. É uma propriedade dos líquidos saturados (mas não dos gases) que um processo de estrangulamento sempre produz esfriamento e vaporização parcial. No evaporador o fluido é completamente vaporizado, com o calor de vaporização fornecido pelos materiais a serem resfriados. O vapor é então comprimido adiabaticamente até se condensar e torna-se completamente liquefeito.

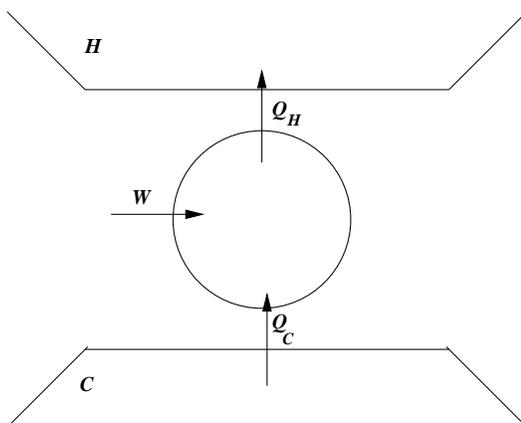


Fig. 4. Representação simbólica de um refrigerador.

A operação de um refrigerador pode ser simbolizada pelo diagrama esquemático mostrado na figura 4, que deve ser comparado com o diagrama correspondente para uma máquina térmica mostrado na figura 3. Sempre é preciso trabalhar para transferir calor de um reservatório frio para um reservatório quente. Normalmente esse trabalho é feito por um motor elétrico. Seria excelente se nenhum fornecimento externo de energia fosse necessário, mas devemos admitir que a experiência indica o contrário. Essa afirmação negativa leva ao *enunciado de Clausius da segunda lei*:

Nenhum processo é possível cujo *único* resultado é a transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente.

À primeira vista, parece que os enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius não estão relacionados, mas veremos que são equivalentes em todos os aspectos.

6 Equivalência dos Enunciados de Kelvin-Planck e Clausius

Para mostrarmos que os dois enunciados são equivalentes, basta mostrarmos que a violação de um deles implica uma violação do outro.

1. Imaginemos um refrigerador que não precisa de trabalho para transferir o calor Q_2 de um reservatório frio para um reservatório quente, violando assim

o enunciado de Clausius. Supomos agora que uma máquina térmica entre os mesmos dois reservatórios, operando de modo a rejeitar o calor Q_2 para o reservatório frio (figura 5). A máquina não viola nenhuma lei, mas o refrigerador e a máquina *juntos* constituem um equipamento cujo único efeito é converter *todo* o calor $Q_1 - Q_2$ retirado do reservatório quente em trabalho. O enunciado de Kelvin-Planck é assim violado.

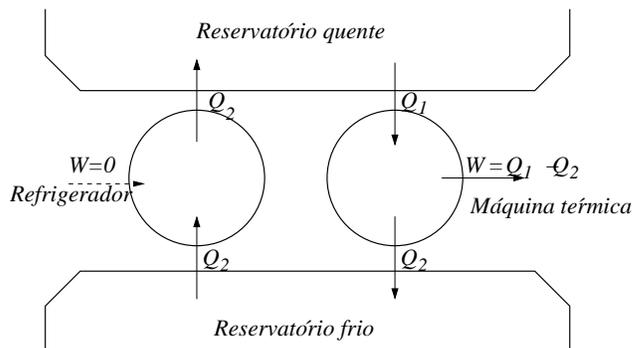


Fig. 5. Prova de que uma violação do enunciado de Clausius implica em uma violação do enunciado de Kelvin-Planck. O refrigerador da esquerda viola o enunciado de Clausius. O refrigerador e a máquina térmica atuando em conjunto violam o enunciado de Kelvin-Planck.

2. Imaginemos uma máquina térmica que não rejeita calor para um reservatório frio, transformando todo o calor Q_1 retirado de um reservatório quente em trabalho W , violando assim o enunciado de Kelvin-Planck. Supomos um refrigerador operando entre os mesmos dois reservatórios, utilizando o trabalho fornecido pela máquina para retirar uma quantidade de calor Q_2 de um reservatório frio, rejeitando o calor $Q_1 + Q_2$ para o reservatório quente (figura 6). O refrigerador não viola nenhuma lei, mas a máquina e o refrigerador *juntos* constituem um equipamento cujo único efeito é transferir calor Q_2 do reservatório frio para o reservatório quente. O enunciado de Clausius é assim violado.

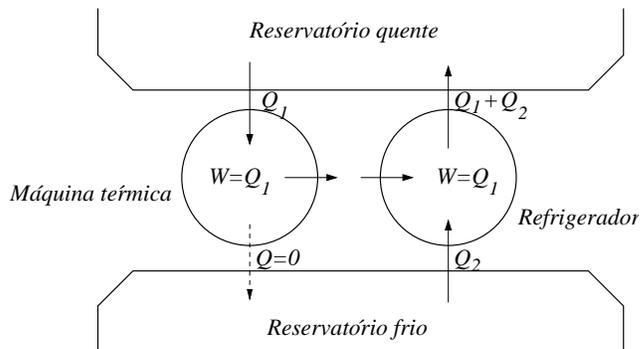


Fig. 6. Prova de que uma violação do enunciado de Kelvin-Planck implica em uma violação do enunciado de Clausius. A máquina térmica da esquerda viola

o enunciado de Kelvin-Planck. A máquina térmica e o refrigerador atuando em conjunto violam o enunciado de Clausius.

Chegamos portanto à conclusão de que os dois enunciados da segunda lei são equivalentes. É indiferente qual é usado em um argumento particular.