

A segunda lei da termodinâmica

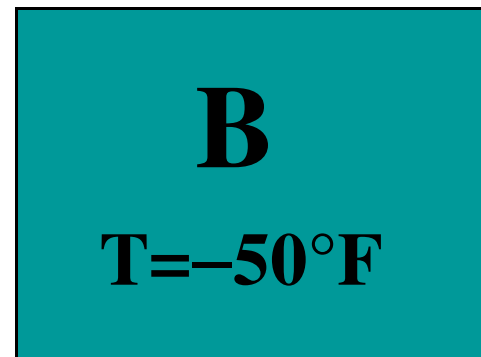
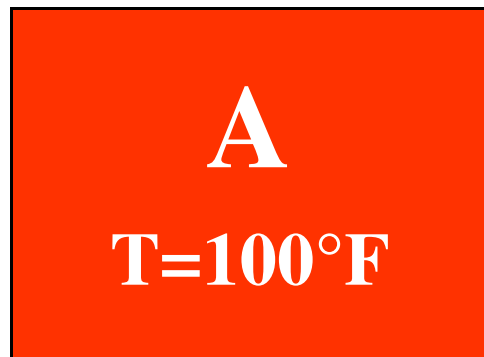


Primeira lei

- $Q - W = \Delta E$ (sistema fechado)
- O sinal de igual é importante: podemos converter uma forma de energia em outra (transporte de energia)
- Além da igualdade, esta lei não restringe a conversão de uma forma de energia em outra (não fornece o sentido do transporte)

Questão

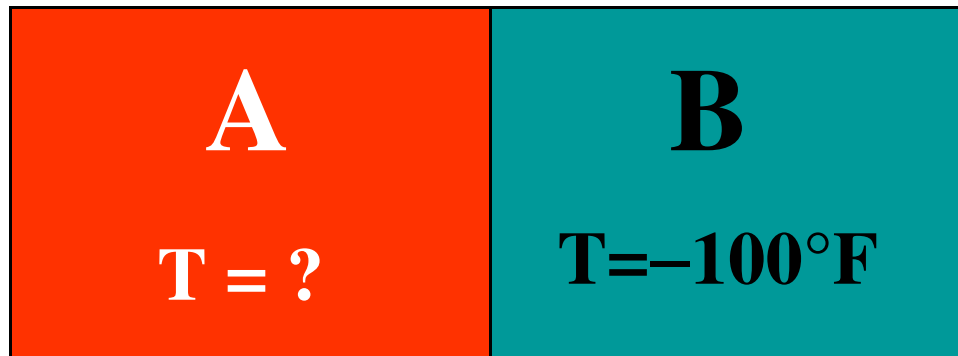
Considere o sistema abaixo. As substâncias sólidas A e B estão inicialmente a 100°F e -50°F , respectivamente. Ambas têm a mesma massa e calor específico.



ESTADO 1

Questão (cont)

A e B são postas em contato, com troca de energia entre elas, mas não com a vizinhança. Vários dias depois, você percebe que a temperatura final de B é -100°F . Qual é a temperatura final de A? É isto o que você esperava?



ESTADO 2

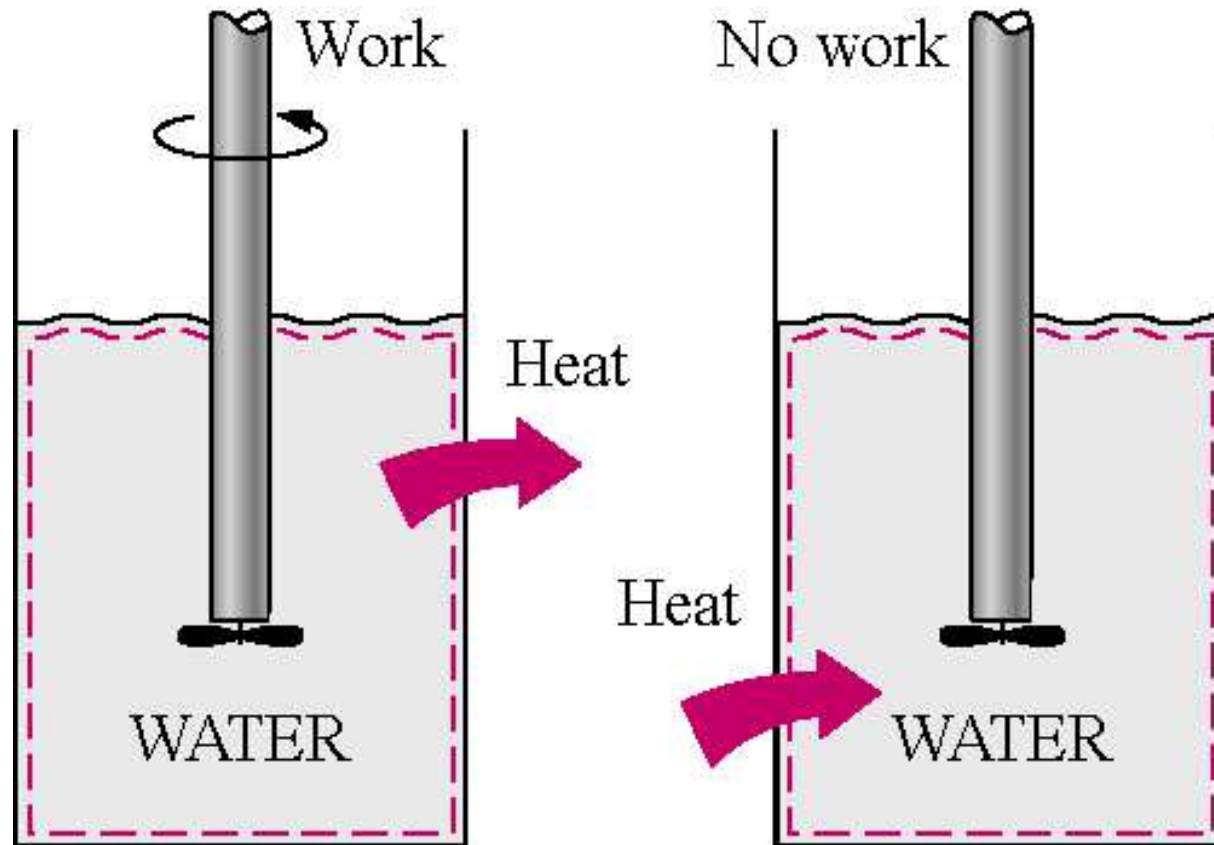
Segunda lei da termodinâmica

- Os processos ocorrem um um dado sentido, não em qualquer sentido.
- Um processo só ocorrerá **se ele obedecer a primeira e a segunda leis da termodinâmica**

Segunda lei da termodinâmica

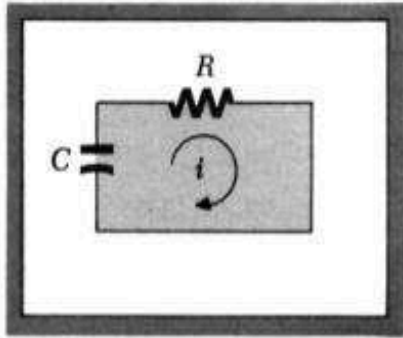
- Determina o **sentido** de um processo
- Estabelece o estado final de equilíbrio
- Define a **performance ideal** para equipamentos de conversão de energia
- Determina a **qualidade** da energia
- Determina se um processo é **irreversível**

Trabalho sempre é diretamente convertido em calor, mas o inverso não é verdade

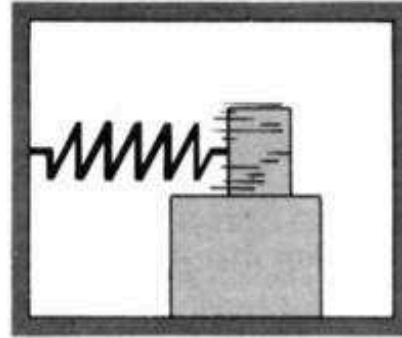


Alguns processos irreversíveis

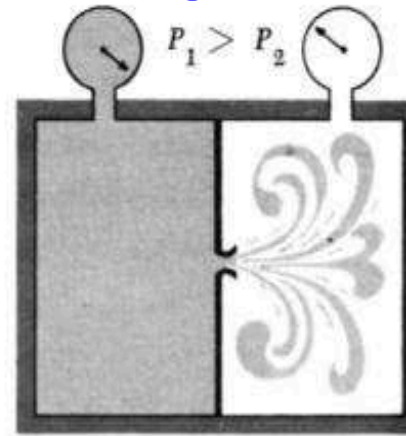
Processos em uma direção



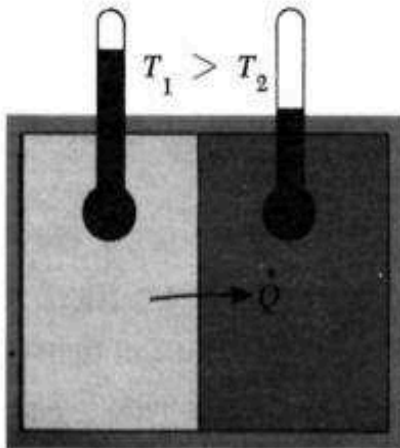
(a) *Current flow through a resistance*



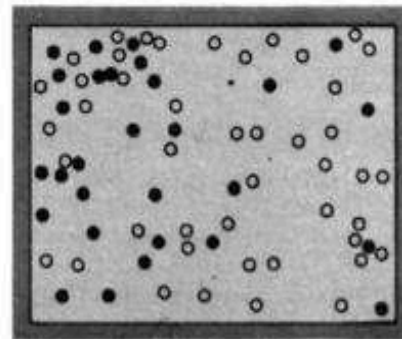
(b) *Motion with friction*



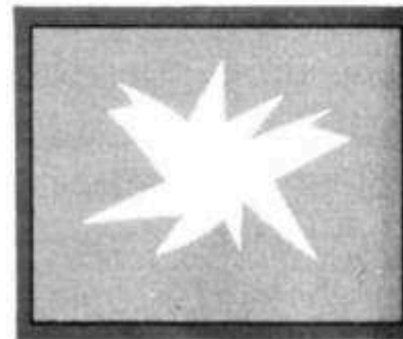
(c) *Unrestrained expansion*



(d) *Energy transfer as heat*



(e) *Diffusion*



(f) *Spontaneous chemical reaction*

Processo reversível

- **O sistema e a vizinhança podem ser perfeitamente restaurados ao seus estados iniciais após o processo.**

Processo irreversível

- O sistema e a vizinhança não podem ser perfeitamente restaurados aos seus estados iniciais ao final do processo
- Em um processo irreversível, um sinal, uma assinatura será deixada no sistema ou na vizinhança.
- Muitas vezes o sistema pode ser restaurado ao seu estado inicial, mas a vizinhança não.

Processo irreversível

Ao final de um processo real, é impossível retornar o sistema e a vizinhança aos seus respectivos estados iniciais

Definições

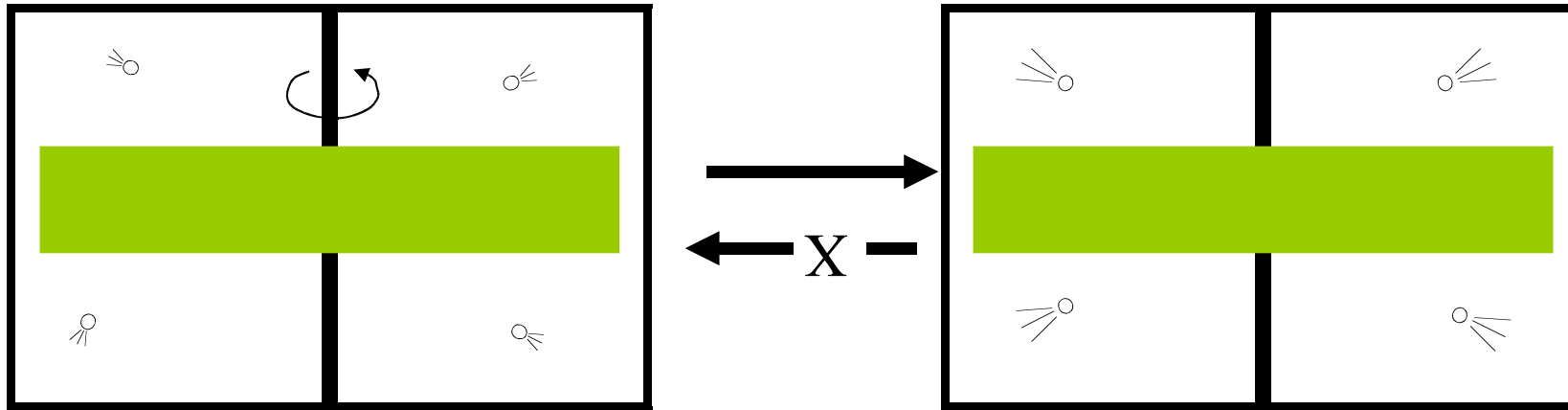
- **Irreversibilidades Internas** - encontram-se apenas no sistema, não estão na vizinhança
- **Irreversibilidades Externas** - encontram-se apenas na vizinhança, não no sistema

A segunda lei:

Um ponto de vista macroscópico

Estado da matéria

Calor e Energia Mecânica (Análise Macroscópica e Microscópica)



Estado inicial = volante com rotação, gás com rotação e a temperatura ambiente

Estado final = volante e gás estacionários a uma temperatura maior. Toda energia cinética do volante foi transformada em energia interna do gás.

Diferenças entre Calor e Energia Mecânica

- A primeira lei não impõe restrições ao sentido inverso do processo.
- Estado inicial: energia “organizada”, o número de configurações microscópicas possíveis é menor, todas as moléculas do volante giram conjuntamente ao redor do eixo e transferem movimento ao gás. É muito ‘fácil’ extrair trabalho deste estado
- Estado final: energia “desorganizada”: número de configurações microscópicas possíveis é maior, U aumentou . A capacidade de realizar trabalho diminui

Calor, Temperatura e o Nível de Organização

- **Calor** : modo de transferência de energia que ocorre quando há diferença de temperatura
- A transferência de calor vêm acompanhada com uma **um maior número de estados possíveis** das moléculas.
- **Entropia (S)** : variável termodinâmica (macroscópica) que mede número de configurações possíveis em dado estado (probabilidades de configurações em escala microscópica).
- **Entropia (S)** : propriedade de estado da matéria (*não depende do caminho*)
- **Entropia (S)** é uma propriedade extensiva

Entropia

- **Entropia (S):** Formalmente, entropia é definida em Termodinâmica Estatística como:

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

Onde

k_B = constante de Boltzmann

Ω = número de configurações microscópicas

- Neste curso: S será tratada de forma macroscópica
 - $S = f(x,y)$

Segunda Lei : nem sempre é fácil...

- Lei **não-conservativa**
- Desigualdade
- Normalmente na negativa – nos diz o que não pode ser feito
- Uma simples frase não cobre todas as características da segunda lei

Sentido dos processos

- Todo processo espontâneo resulta em **um estado mais provável**
- Energia em forma de calor não pode passar espontaneamente de um corpo quente para um corpo frio

Definições para Entropia (S)

- **Transformação espontânea → aumento de entropia (aumento do n° configurações)**
- **Todo sistema possui entropia**
- **Entropia é extensiva; entropia do sistema é a soma das entropias das partes**
- **A entropia de um sistema isolado ($Q = W = 0$) nunca diminui, $dS \geq 0$.**
- **Processo Irreversível, $ds > 0$**
- **Processo Cíclico Reversível não gera entropia $ds = 0$.**

Definição Termodinâmica Entropia

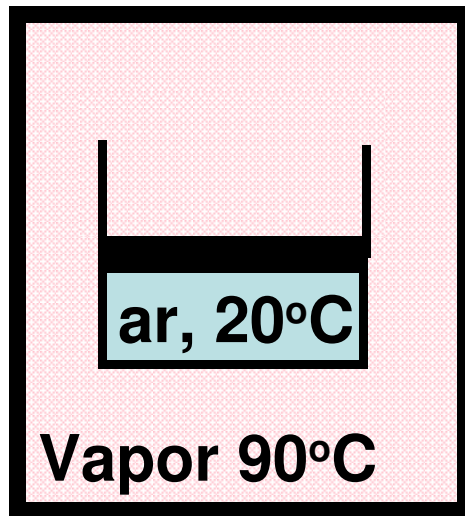
- A partir de grandezas macroscópicas:

$$dS = \frac{\delta Q_{REV}}{T} \rightarrow \delta Q_{REV} = TdS$$

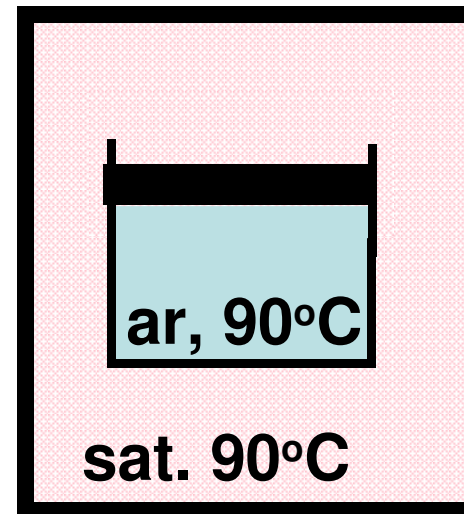
- A temperatura passa a ser um fator integrante para o calor.
- A razão $\delta Q/T$ define a propriedade entropia que não depende do caminho!

Caso de Estudo

- Sistema isolado ($Q = W = 0$) contém um cilindro/pistão com ar a 20°C e vapor saturado H_2O a 90°C no estado inicial. No estado final o pistão se expande, o vapor encontra-se a 90°C e $x = 0.5$ enquanto que o ar está a 90°C



INICIAL



FINAL

- Considere o sistema ar mais vapor e avalie a variação da entropia do sistema.

Caso Estudo – página 2

- Para um sistema isolado, ($Q = W = 0$) a entropia nunca diminui, $dS \geq 0$
- A variação de entropia é igual a variação de S do vapor e do ar

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 dS_{VAPOR} + dS_{AR} \geq 0$$
$$\int_1^2 dS_{AR} + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{VAPOR}} \geq 0 \quad \text{ou} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

- A entropia nunca diminui num processo adiabático ($Q = 0$).

Caso Estudo – página 3

- A variação de entropia em um processo é sempre maior ou igual (processo reversível) a razão calor/temperatura.

$$\int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + P_s$$

- A desigualdade é transformada inserindo-se um termo de Produção de Entropia, P_s .
- P_s é sempre uma grandeza positiva, $P_s \geq 0$

Caso Estudo – página 4

$$\int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + P_S$$

- **As conseqüências da desigualdade são:**
- **A entropia de um sistema pode diminuir somente por remoção de calor;**
- **A entropia de um sistema pode crescer por adição de calor ou pela presença de uma irreversibilidade;**
- **A entropia de um sistema não pode diminuir em um processo adiabático;**

Processos Cíclicos

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} + P_S$$

1. Num ciclo, a variação de S é nula! $\oint dS = 0$

2. A produção de S é sempre positiva, $P_S \geq 0$

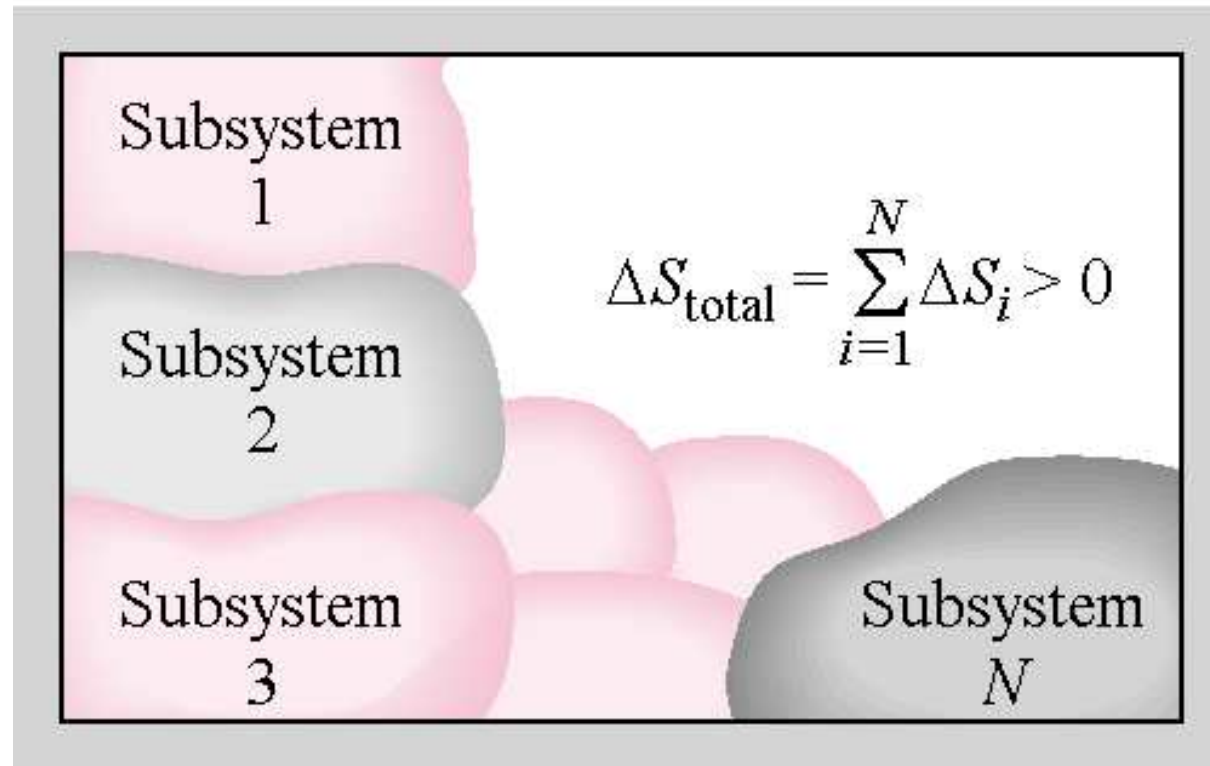
3. Logo se segue a desigualdade de Clausius:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

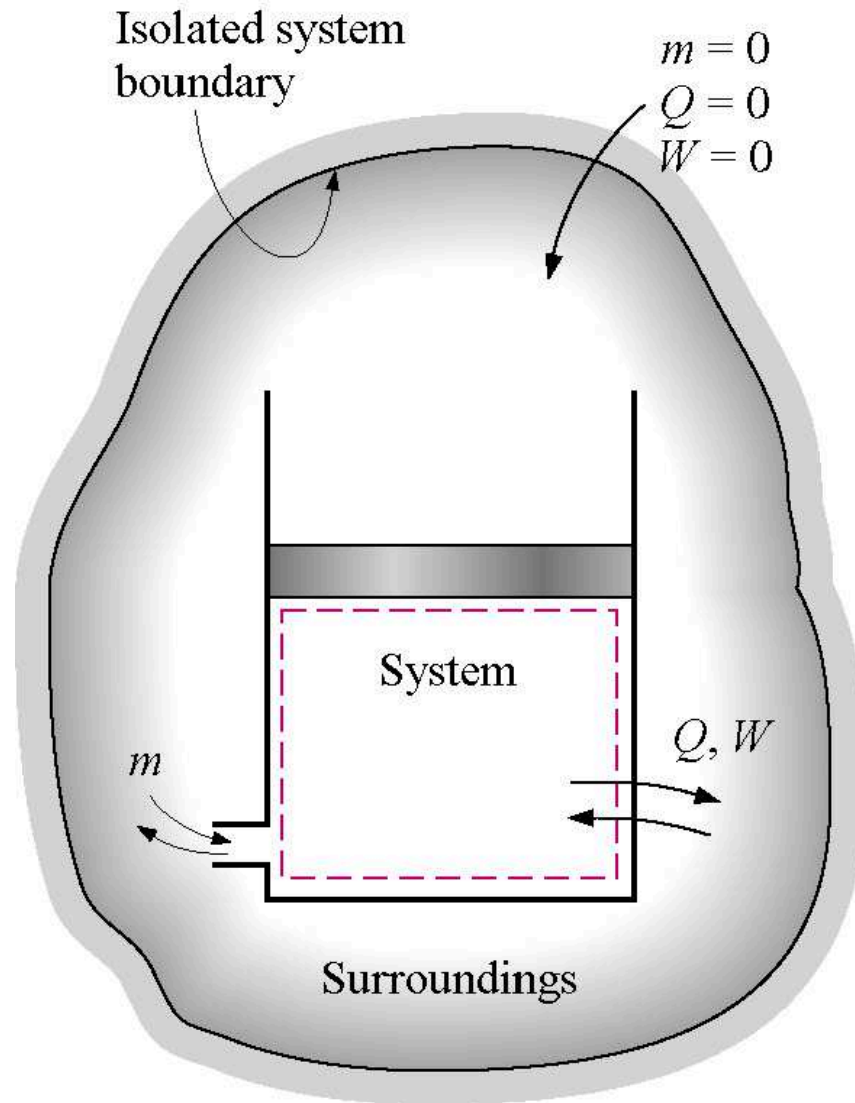
Variação de entropia em um sistema isolado

= Soma das variações de entropia de cada componente, nunca é negativa

(Isolated)



Geração de entropia



$$\begin{aligned} S_{gen} &= \Delta S_{total} \\ &= \Delta S_{sys} + \sum \Delta S_{surr} \end{aligned}$$

$S_{gen} = 0$: processo
totalmente reversível

$S_{gen} > 0$: processo
irreversível

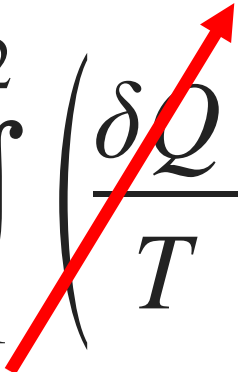
Princípio do aumento da entropia (segunda lei)

- **Sistema isolado:** $\dot{m} = Q = W = 0$
- Num sistema isolado composto de subsistemas que trocam energia entre si:

$$\Delta S_{isolated} \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\because Q=0)$$

- A entropia total de um processo em um sistema isolado deve sempre aumentar ou, no caso de um processo reversível, permanecer constante

Sistema isolado

$$\Delta S_{isolated} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{isolated} + S_{gen}$$


- Sistema isolado: $\dot{m} = \dot{Q} = \dot{W} = 0$
- Incluindo a vizinhança como parte do sistema, tem-se o universo, que é adiabático (isolado)
- As irreversibilidades sempre aumentam a entropia do universo

Reservatório de calor ou de energia térmica

Sistema isolado (com uma grande capacidade de energia térmica mC_v) de onde calor é removido ou adicionado sem mudanças de temperatura. Sua única propriedade distintiva é a temperatura T .

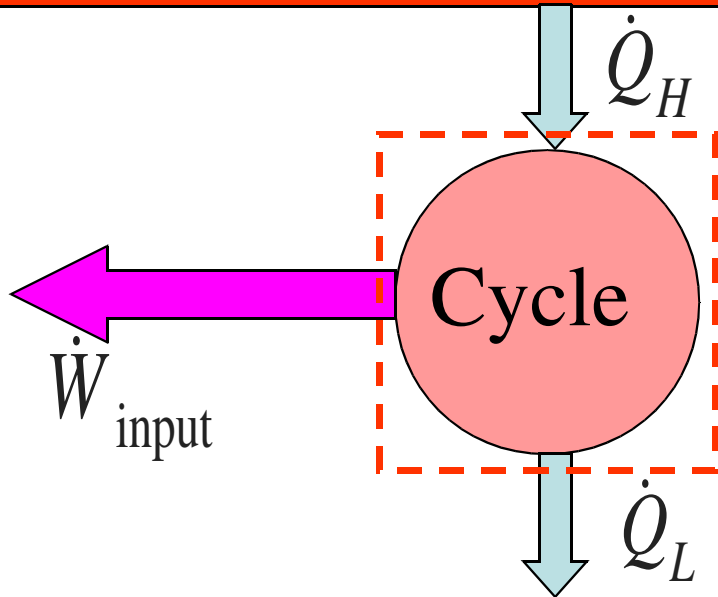
$$\Delta T = \frac{Q}{mC_v} \simeq 0$$

Reservatório de calor ou de energia térmica

- **Corpos que possam rejeitar ou absorver quantidades finitas de calor de forma isotérmica.**
- **Oceanos, lagos, rios, etc.**
- **Ar atmosférico**
- **Sistemas bifásicos (T constante)**
- **Fontes de calor (Fornos) - fornecem calor**
- **Sumidouros de calor (Condensadores) - absorvem calor**

Eficiência de Carnot

Hot reservoir - T_H



Cold reservoir - T_C

Considere um ciclo de Carnot operando entre um reservatório quente e outro frio

Eficiência de Carnot

Eficiência do ciclo:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

CICLO REVERSÍVEL, a desigualdade de Clausius torna-se igualdade:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

E a razão dos calores do reservatório térmico:

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

Eficiência de Carnot

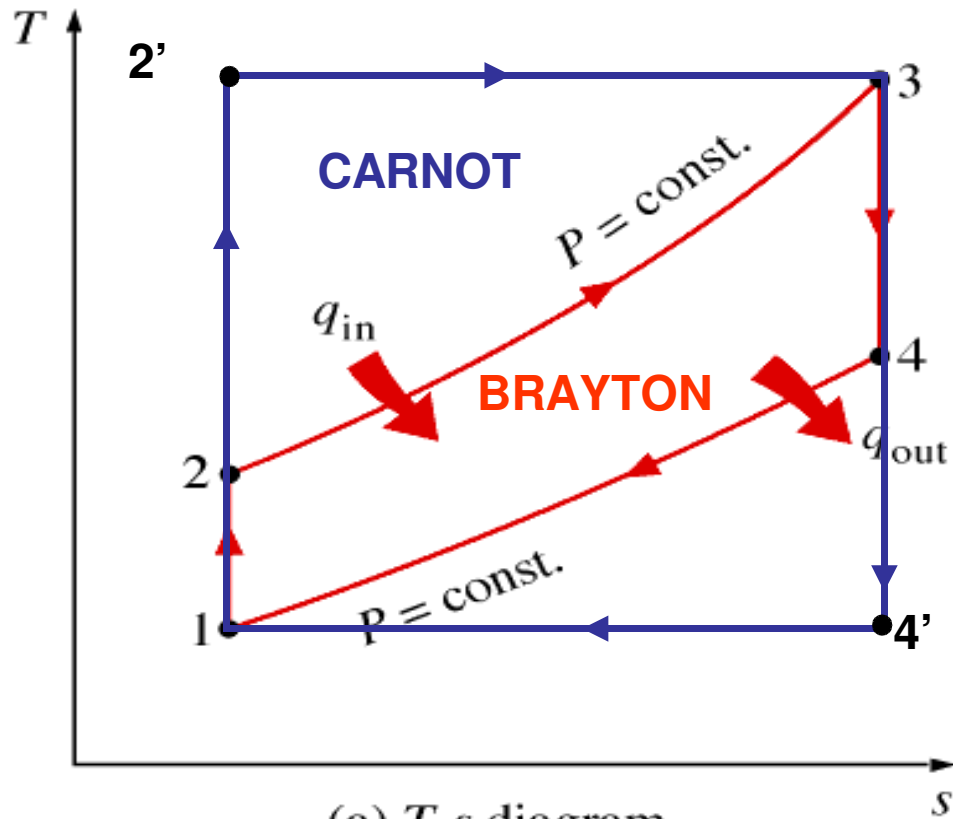
A eficiência de Carnot depende das temperaturas dos reservatórios térmicos

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

Limite superior para a eficiência de máquinas térmicas (para não violar a segunda lei)

Não depende de detalhes da máquina, apenas das temperaturas dos reservatórios térmicos

O ciclo mais eficiente operando entre diferenças de temperatura é o de Carnot

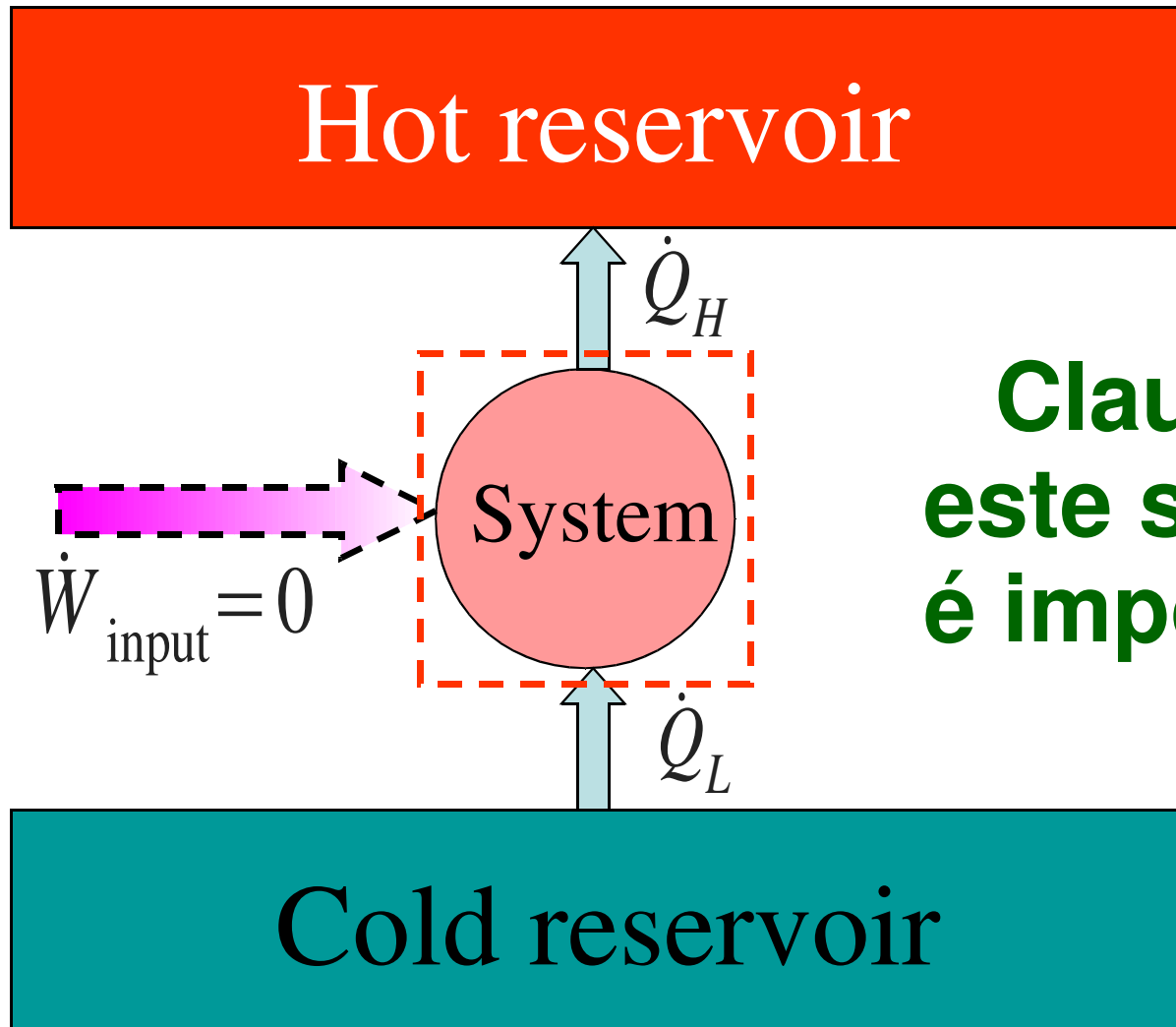


$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Enunciado de Clausius para a segunda lei:

É impossível construir um dispositivo que opere em um ciclo termodinâmico e não produza outros efeitos além da transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente

É preciso trabalho para que isso aconteça



**Clausius:
este sistema
é impossível**

Prova do enunciado

A integral de linha do fluxo de calor e da temperatura é:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L}$$

Como não há trabalho, $Q_H = Q_L$ (1ª Lei), logo::

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) > 0$$

O que não está de acordo com a desigualdade de Clausius:

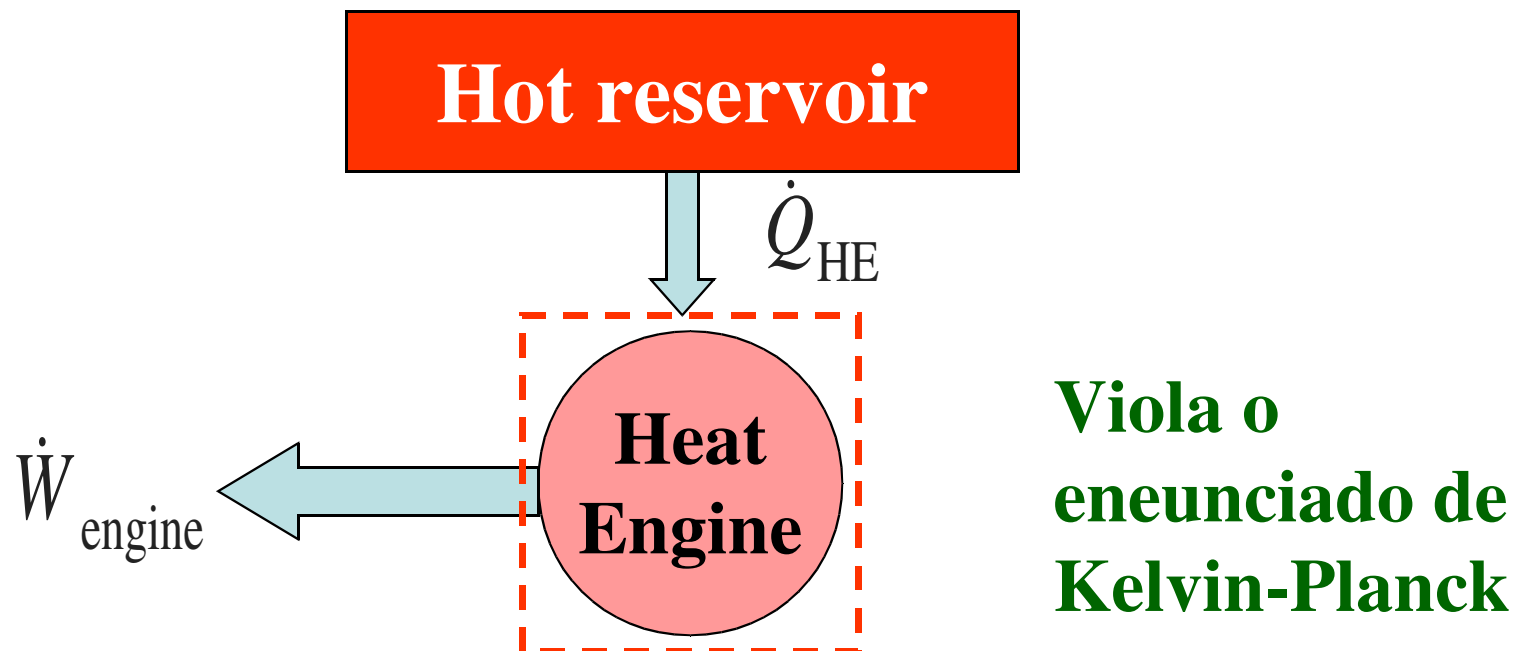
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Enunciado de Kelvin-Planck para a segunda lei

É impossível construir um dispositivo que opere em um ciclo termodinâmico e não produza outros efeitos além da produção de trabalho e troca de calor com um único reservatório térmico

Suponha uma máquina térmica que absorve calor e converte tudo em trabalho

O sistema abaixo opera em um ciclo. Como ele funciona?



Prova do enunciado

A integral de linha do fluxo de calor e da temperatura é:

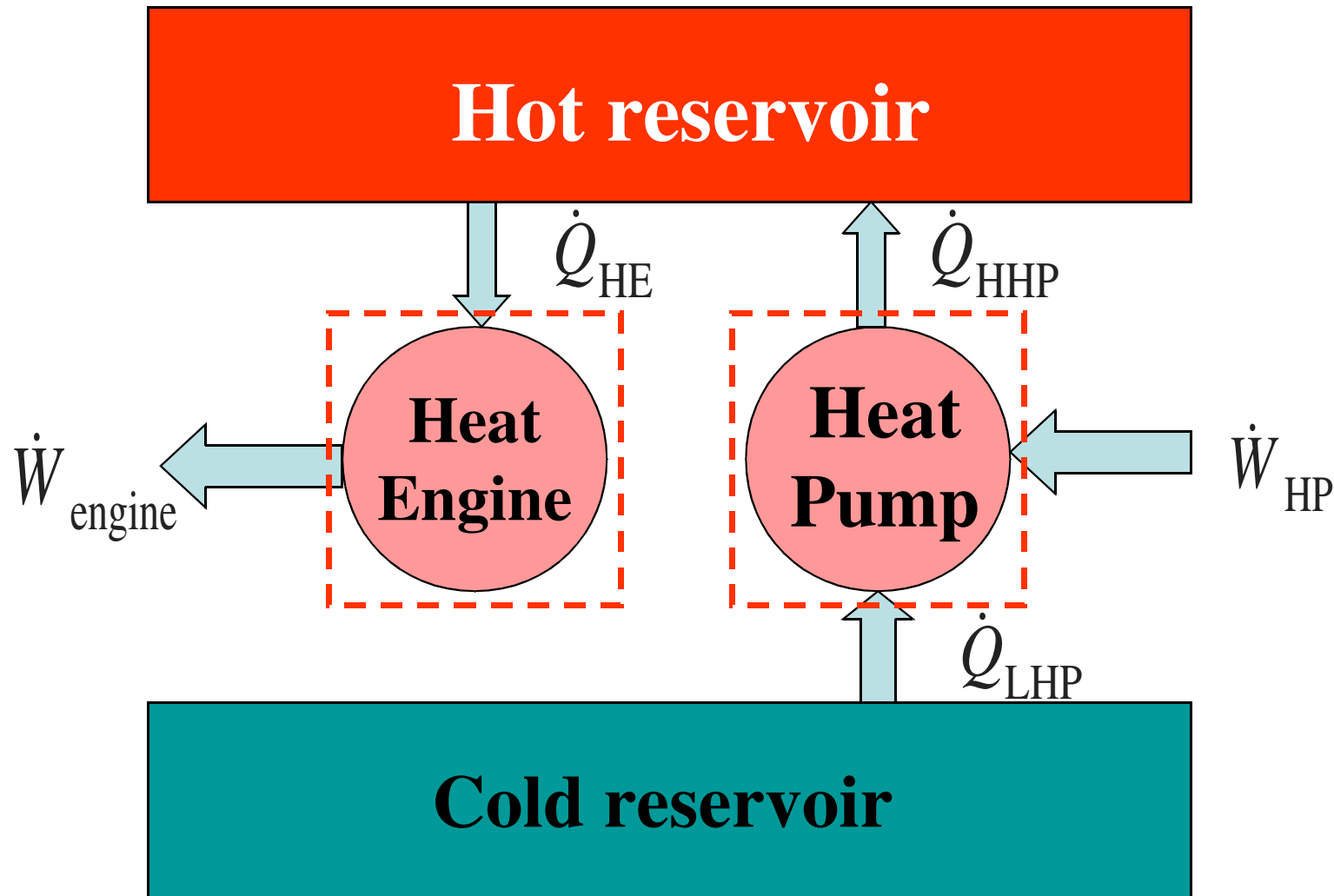
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} > 0$$

O que não está de acordo com a desigualdade de Clausius:

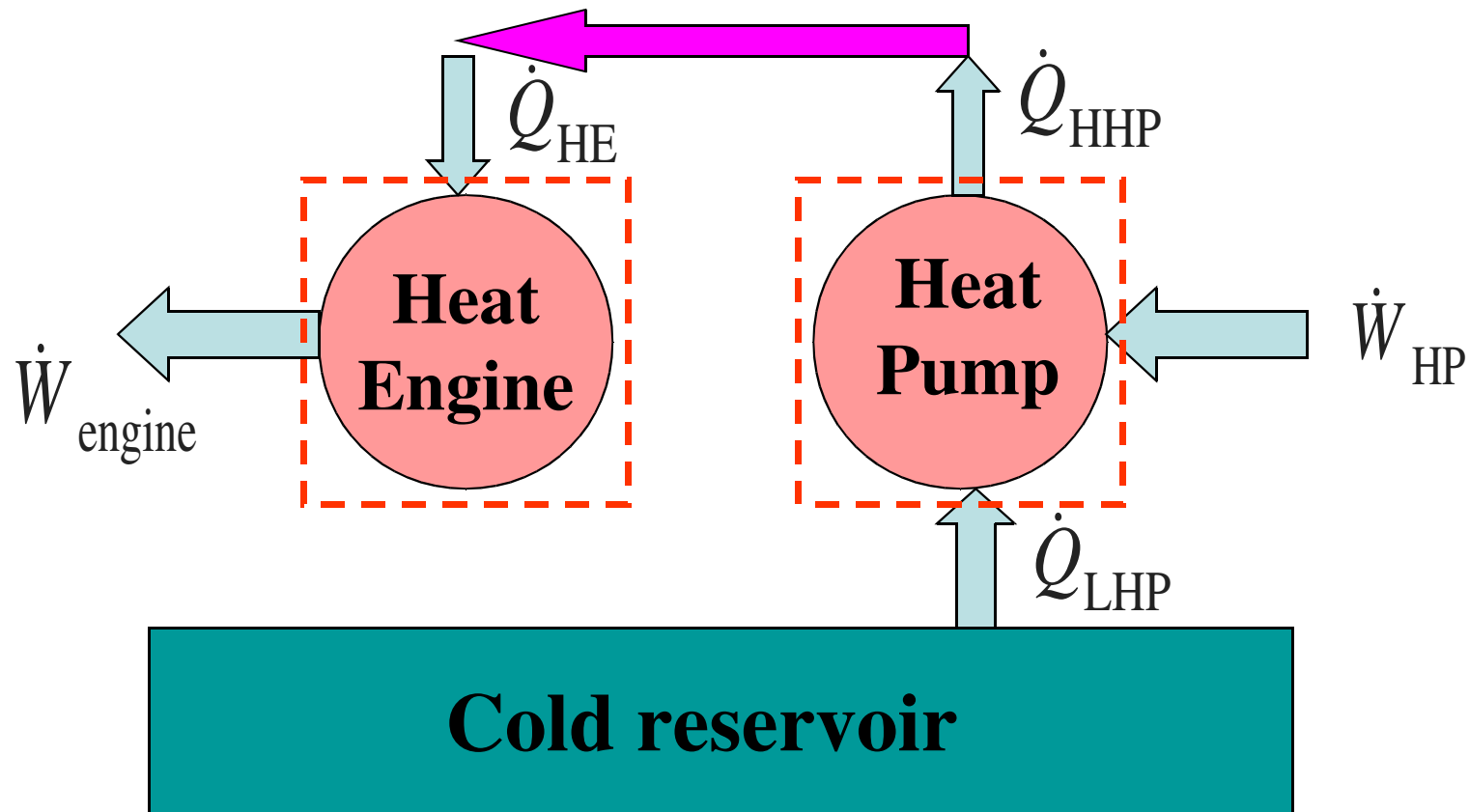
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Modo eterno do 2º tipo. Verifique! Vamos adicionar uma bomba.

$$\dot{Q}_{\text{HHP}} = \dot{Q}_{\text{HE}}$$



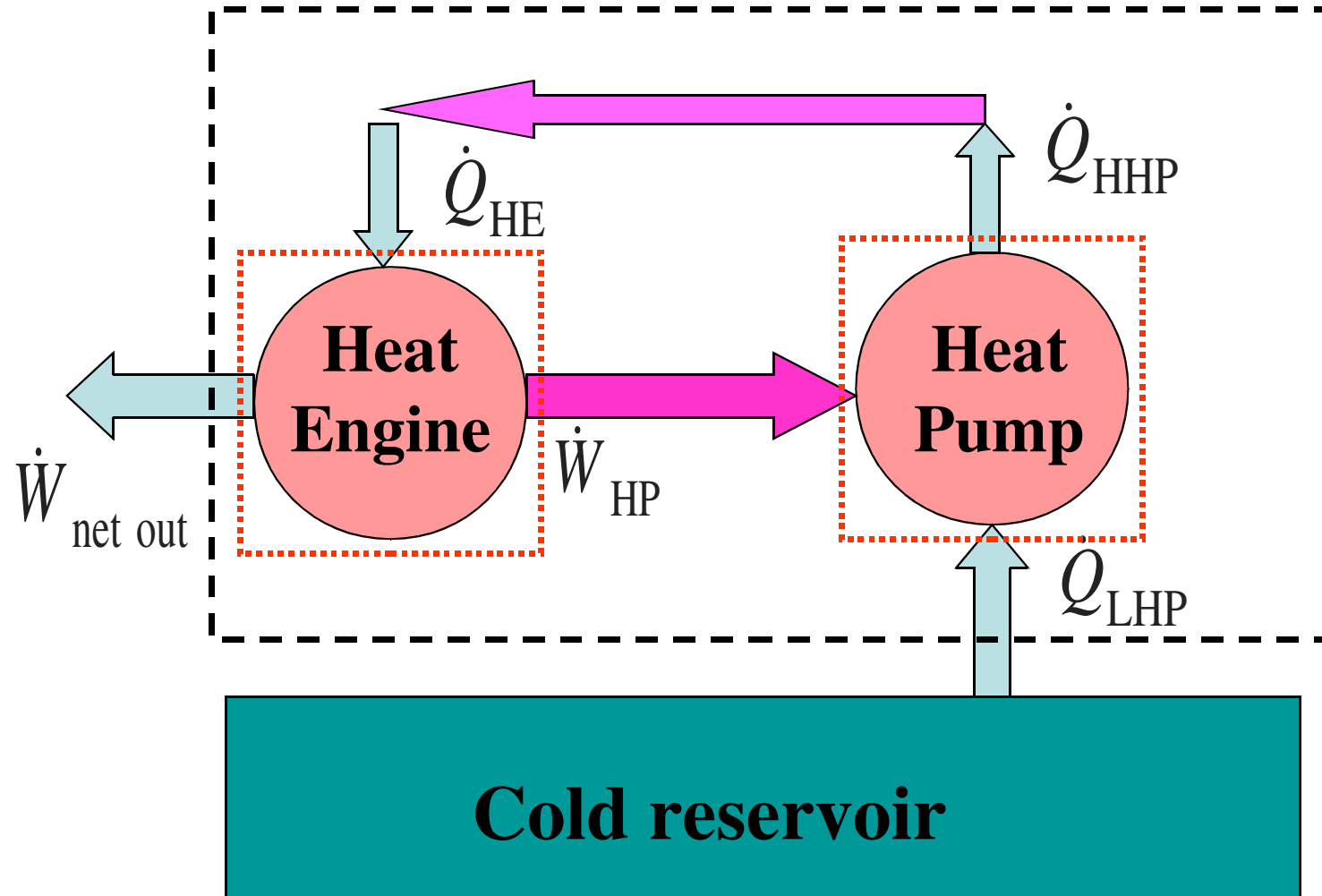
Como $\dot{Q}_{\text{HHP}} = \dot{Q}_{\text{HE}}$, podemos eliminar a fonte quente



sabemos que $\dot{W}_{\text{engine}} = \dot{W}_{\text{HP}} + \dot{Q}_{\text{LHP}}$

Podemos utilizar o motor para acionar a bomba

Sistema final



Principais características do sistema combinado

- Produção de trabalho
- Extração de energia de uma fonte a baixa temperatura (reservatório frio)
- Não necessita de trabalho externo
- Pode **extrair energia perpetuamente** do solo, água, ar, ou qualquer outra fonte a baixa temperatura
- **Poderíamos mover um submarino com a energia térmica do oceano!**

Questão

Um inventor diz que ele desenvolveu uma máquina que recebe 800 kJ de calor de uma fonte a 400 K e produz 250 kJ de trabalho, enquanto rejeita calor a uma fonte a 300 K. É razoável o que afirma o inventor? Por que?

Exemplo

O projeto de uma termoelétrica prevê uma geração de 950 MW queimando gás natural e operando em um ciclo Rankine (vapor) com

$$T_H = 276^\circ\text{C} \text{ e } T_L = 25^\circ\text{C}$$

Determine a mínima quantidade de calor que ela rejeitará a um rio da vizinhança. Se ela tomar do rio $4 \text{ m}^3/\text{s}$ de água para fins de resfriamento calcule qual o aumento na temperatura desta água ao retornar ao rio.

Exemplo pag. 1

O menor calor rejeitado ocorre se ela operar reversivelmente num ciclo de Carnot.

- Eficiência de Carnot:

$$\eta_C = 1 - 298/549 = \underline{0.46}$$

- Eficiência Térmica:

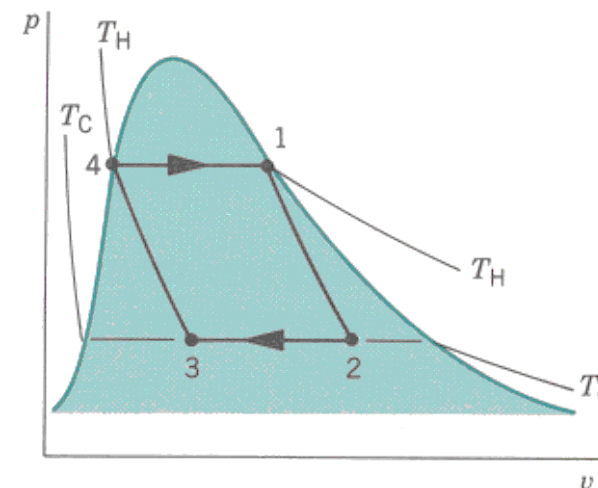
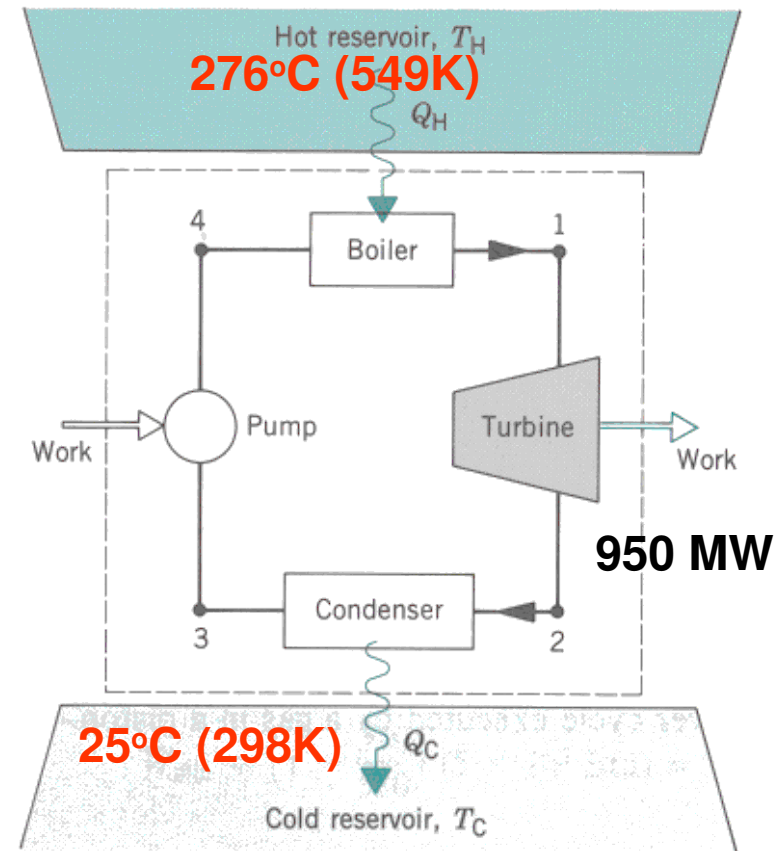
$$\eta_T = W/Q_H = \underline{0.46}$$

- Calor Absorvido, Q_H :

$$Q_H = 950/0.46 = 2065 \text{ MW}$$

- Calor Rejeitado, 1a Lei:

$$Q_H - Q_L = W_{liq} \rightarrow Q_L = 1115 \text{ MW}$$



Exemplo pag. 2

- Aquecimento da água:

$$Q - W = \Delta U \rightarrow Q = \Delta H$$

$$Q_L \approx M C_{p, AV} \Delta T \rightarrow \Delta T = 1115 \cdot 10^6 / 4000 \cdot 4180 = 66.7^\circ \text{C}$$

- Se considerarmos que a eficiência do ciclo é 80% da de Carnot:

$$\eta_T = 0.8 \eta_C = \underline{0.37}$$

- Calor Absorvido, Q_H :

$$Q_H = 950 / 0.37 = 2567 \text{ MW}$$

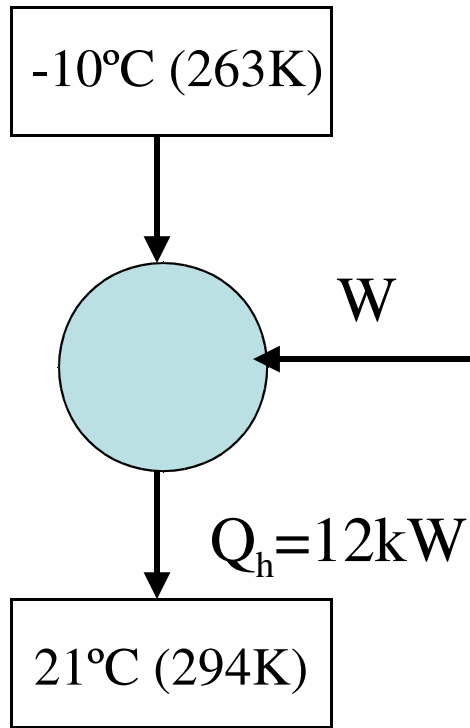
- Calor Rejeitado, 1a Lei:

$$Q_H - Q_L = W_{liq} \rightarrow Q_L = 1617 \text{ MW}$$

Questão: Ex. 4.18

- Uma certa casa precisa de uma taxa de aquecimento de 12 kW quando o ar externo está a -10°C e a temperatura interna está a 21°C .
- (a) Qual a quantidade mínima de potência necessária para fazer uma bomba de calor fornecer esse calor nessas condições?
- (b) Liste os fatores que exigiriam uma maior potência do que esse mínimo.

Ex4.18)



$$\eta_{bc} = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}}$$

$$\eta_{bc} = \frac{1}{1 - \frac{T_L}{T_H}} = 9,484$$

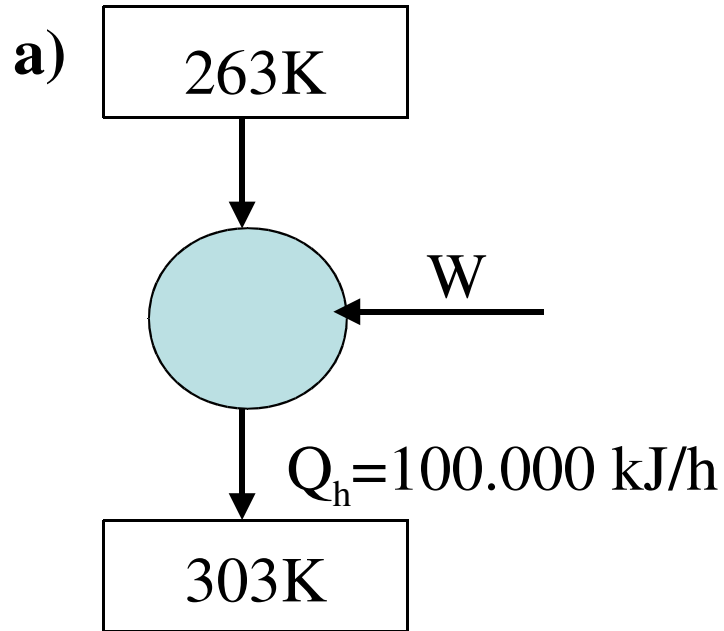
$$W = \frac{Q_H}{\eta_{bc}} = 1,265 \text{ kW}$$

O trabalho mínimo necessário é aquele do ciclo operando reversivelmente.

Causas irreversibilidades: atrito mecânico do fluido, expansões no ciclo, diferenças de temperaturas, ...

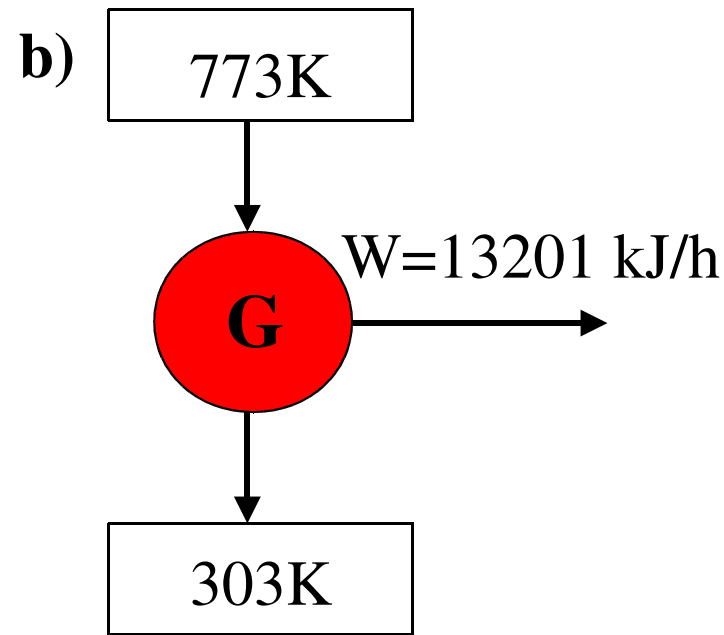
- Ex. 4.22) Deseja-se aquecer uma casa usando uma bomba de calor. Necessita-se de 10^5 kJ/h para aquecer a casa. Deseja-se manter o interior da casa a 30°C quando a temperatura externa do ar é de -10°C .
- (a) Qual é a potência mínima para operar a bomba de calor? Compare essa potência elétrica mínima com o consumo elétrico no caso de se utilizar o aquecimento por resistência elétrica.
- (b) Se a bomba de calor fosse acionada por uma central de potência a vapor (no lugar de um motor elétrico), operando entre 500°C e 30°C , qual a taxa mínima teórica de fornecimento de calor na caldeira? Compare essa taxa de transferência de calor com a potência térmica necessária para aquecer a mesma casa através de aquecimento a gás.

Ex4.22)



$$\eta_{bc \text{ Carnot}} = 7,575 \rightarrow W \geq 13201 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

Potência necessária para aquecimento elétrico:
100.000kJ/h
razão elet/min = 7,58



$$\eta_{T \text{ Carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 0,608$$

$$\eta_{T \text{ Carnot}} = \frac{W}{Q_H} \rightarrow Q_H = \frac{13201}{0,608}$$

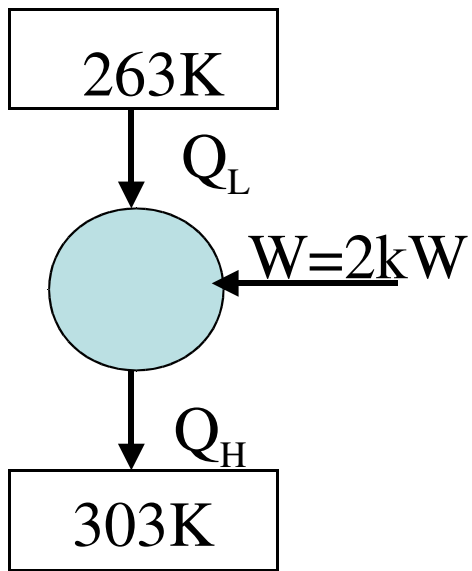
$$Q_H = 21711 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

Razão gas/central = 4,6

Questão: Ex. 4.23

- Um freezer doméstico mantém o interior da unidade a -10°C . A temperatura do quarto em que está o freezer é de 30°C . Qual o máximo coeficiente de desempenho possível? Se a potência de entrada é de 2 kW, qual é a taxa máxima de resfriamento do freezer? Quanto calor é rejeitado pelo freezer para o quarto?

Ex4.23)



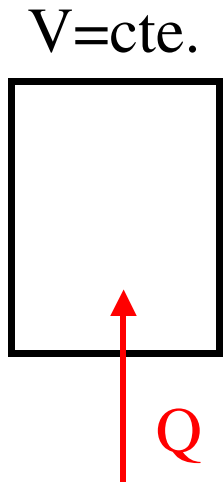
$$\eta_R = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

$$\eta_R = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1} = \frac{1}{\frac{303}{263} - 1} = 6,6$$

$$Q_L = 13,15 \text{ kW}$$

$$Q_H = W + Q_L$$

$$Q_H = 15,15 \text{ kW}$$

Ex4.24)

Adição de calor a volume constante

1ª Lei: $Q - W = \Delta U$ onde: $[W = 0]$

$$\Delta U = C_V \Delta T = Q$$

Energia Interna aumenta ($Q > 0$)

Temperatura aumenta ($\Delta U > 0$)

Pressão aumenta ($PV = MRT$) $[T \uparrow]$

Entalpia aumenta ($H = U + PV$)

Entropia:

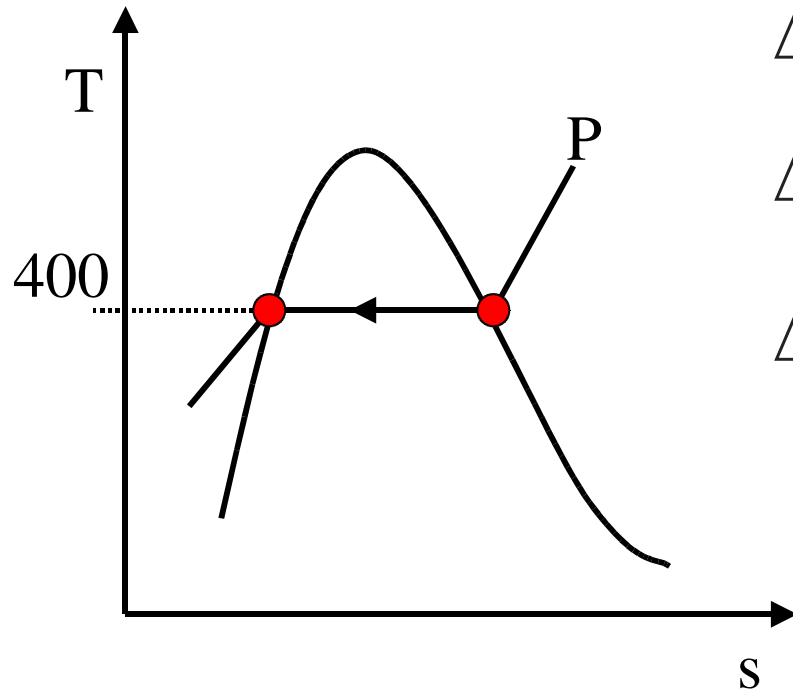
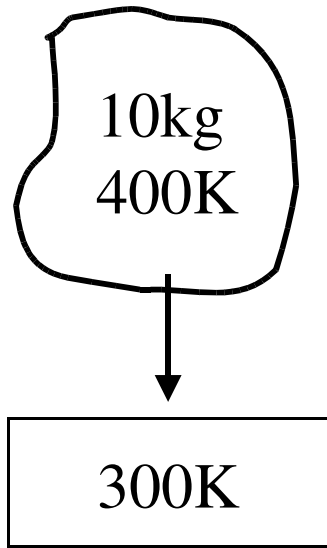
$$\Delta S = c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S > 0 \rightarrow T_2 > T_1$$

**Troca de calor com
diferença de temperatura**

→ Processo Irreversível

$$\Delta S_{\text{sist+viz}} > 0$$

Ex4.27)

$$\int dS = \oint \frac{\partial Q}{T} + \int dI$$

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{-100}{400} = -0,25 \frac{\text{kJ}}{\text{°K}}$$

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{+100}{300} = +0,33 \frac{\text{kJ}}{\text{°K}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{viz}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right) = \frac{1}{12} = 83,33 \frac{\text{J}}{\text{°K}}$$