

# A segunda lei da termodinâmica

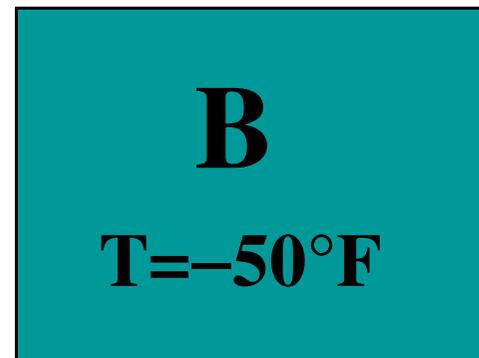
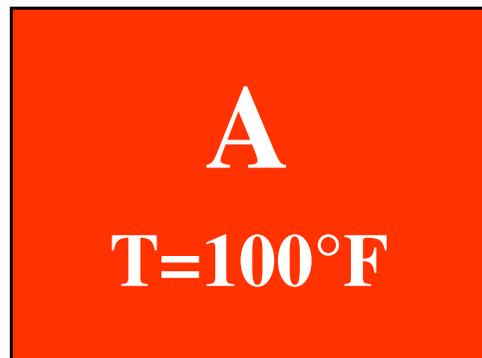


# Primeira lei

- $Q - W = \Delta E$  (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

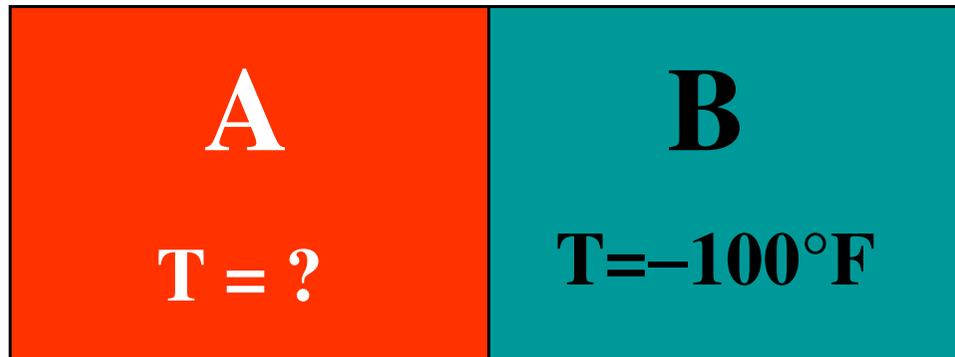
Considere o sistema abaixo. As substâncias sólidas A e B estão inicialmente a  $100^{\circ}\text{F}$  e  $-50^{\circ}\text{F}$ , respectivamente. Ambas têm a mesma massa e calor específico.



**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  $-100^{\circ}\text{F}$ . Qual é a temperatura final de A? É isto o que você esperava?



**ESTADO 2**

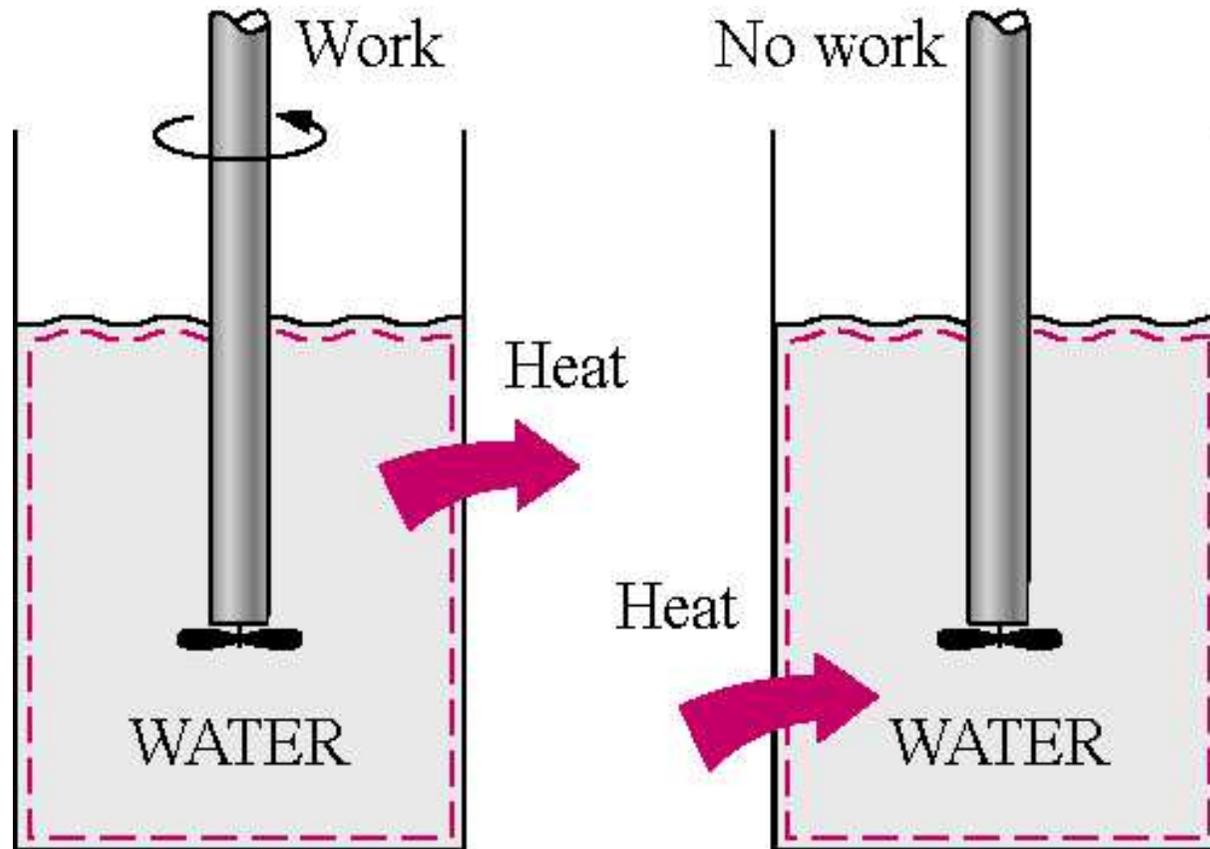
# Segunda lei da termodinâmica

- 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

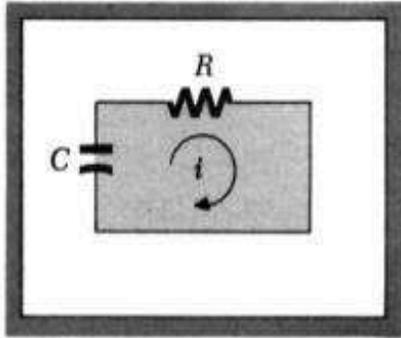
- Determina o **sentido** de um processo
- Estabelece o estado final de equilíbrio
- Define a **performance ideal** para equipamentos de conversão de energia
- Determina a **qualidade** da energia
- Determina se um processo é **irreversível**

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

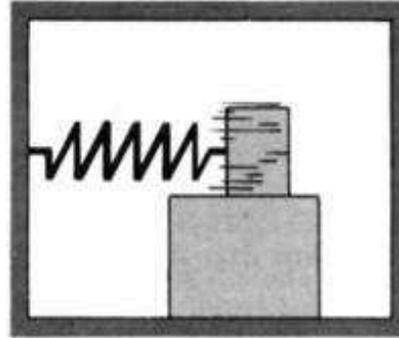


# Alguns processos irreversíveis

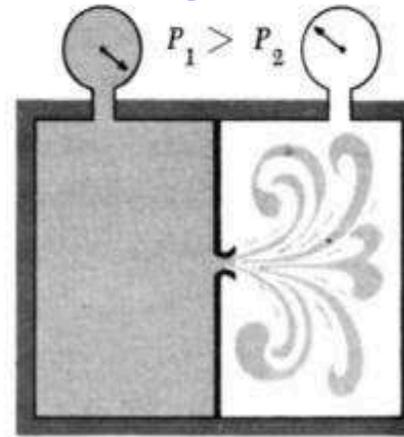
## Processos em uma direção



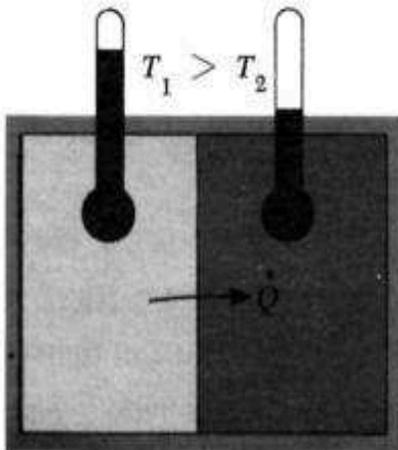
(a) *Current flow through a resistance*



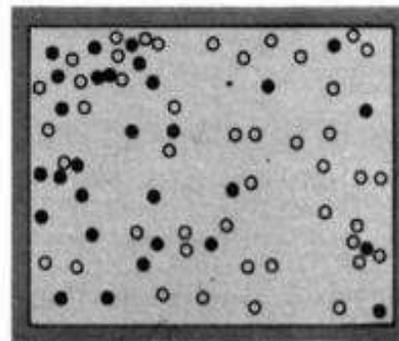
(b) *Motion with friction*



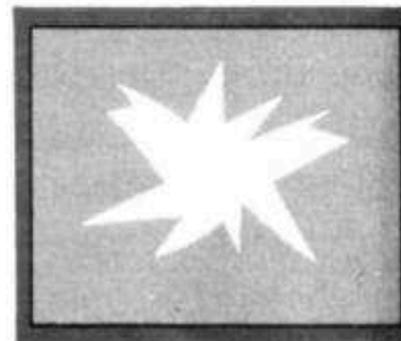
(c) *Unrestrained expansion*



(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

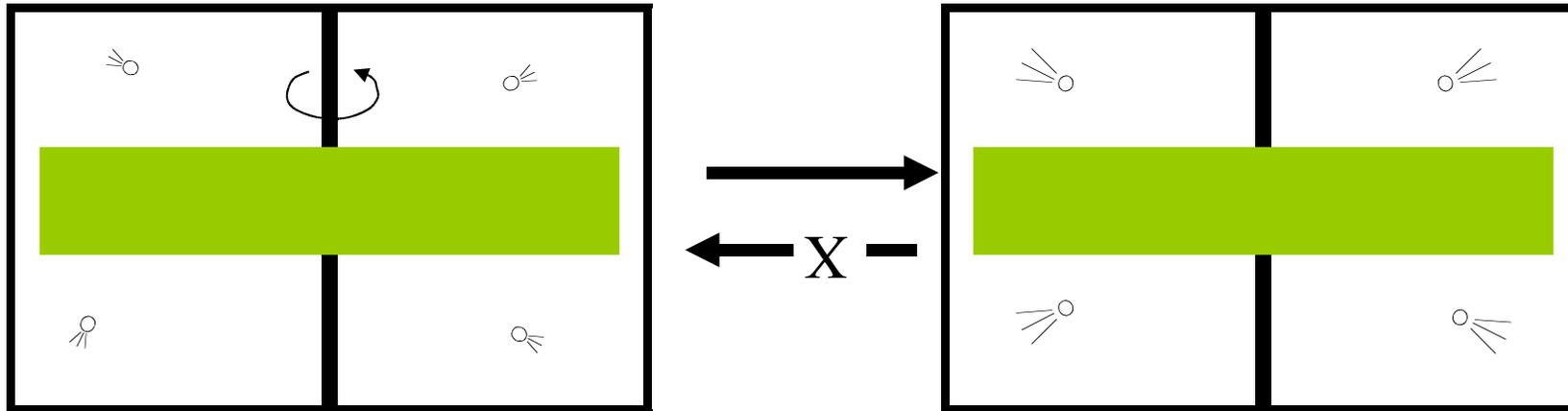
- **Irreversibilidades Internas** - encontram-se apenas no sistema, não estão na vizinhança
- **Irreversibilidades Externas** - encontram-se apenas na vizinhança, não no sistema

## 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

$\Omega$  = 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

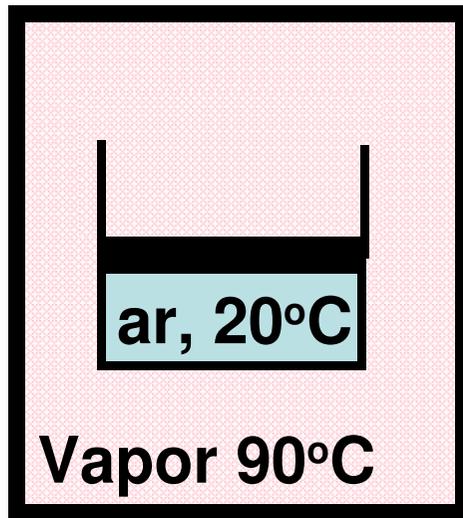
- A partir de grandezas macroscópicas:

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

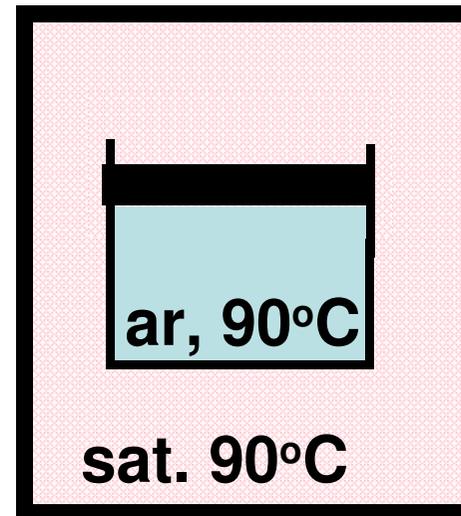
- A temperatura passa a ser um fator integrante para o calor.
- A razão  $\delta Q/T$  define a propriedade entropia que não depende do caminho!

# Caso de Estudo

- Sistema isolado ( $Q = W = 0$ ) contém um cilindro/pistão com ar a  $20^{\circ}\text{C}$  e vapor saturado  $\text{H}_2\text{O}$  a  $90^{\circ}\text{C}$  no estado inicial. No estado final o pistão se expande, o vapor encontra-se a  $90^{\circ}\text{C}$  e  $x = 0.5$  enquanto que o ar está a  $90^{\circ}\text{C}$



**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,**  $P_S \geq 0$

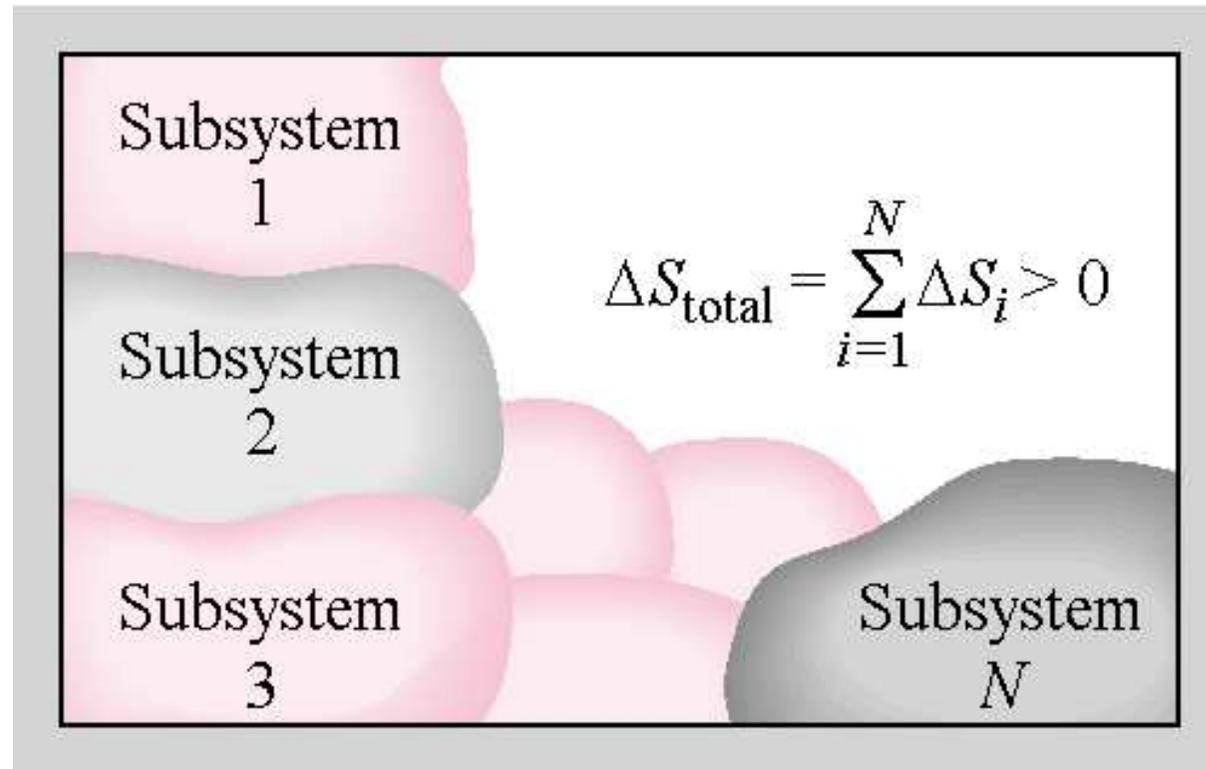
**3. Logo se segue a desigualdade de Clausius:**

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

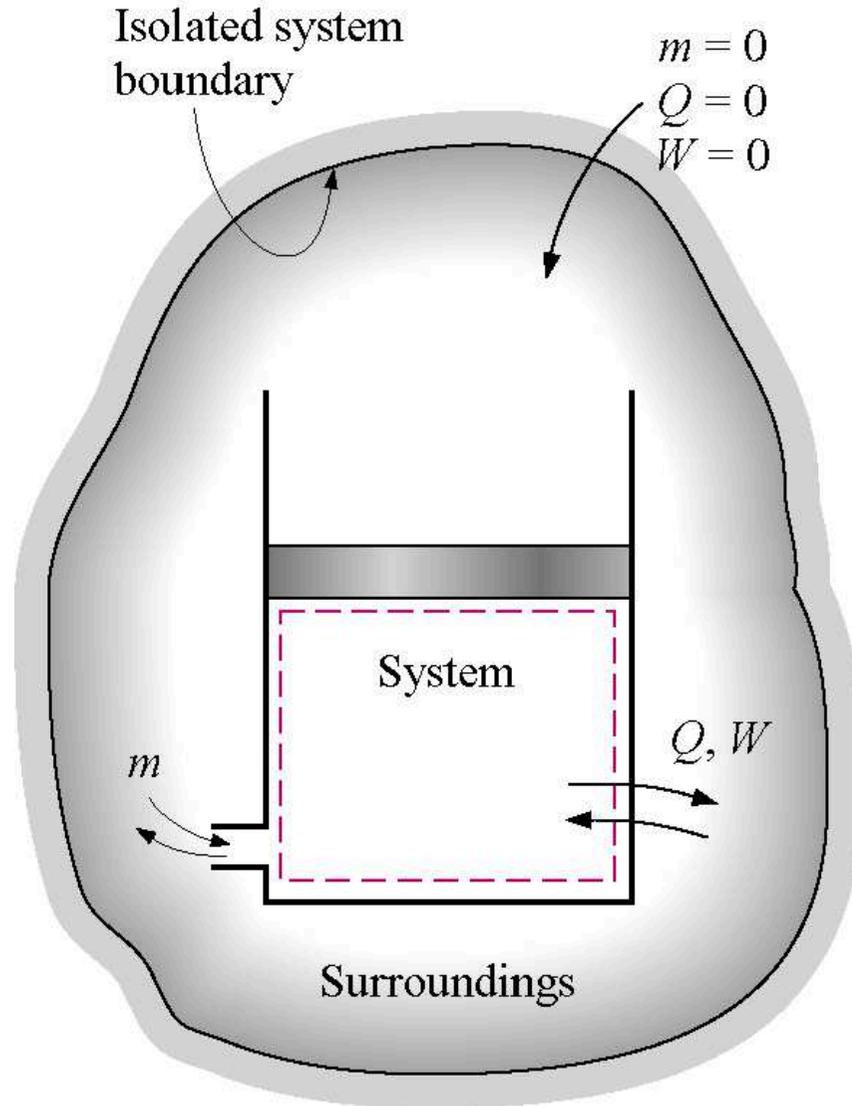
# *Variação de entropia em um sistema isolado*

= 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:  $\dot{m} = Q = W = 0$
- 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  $T$ .

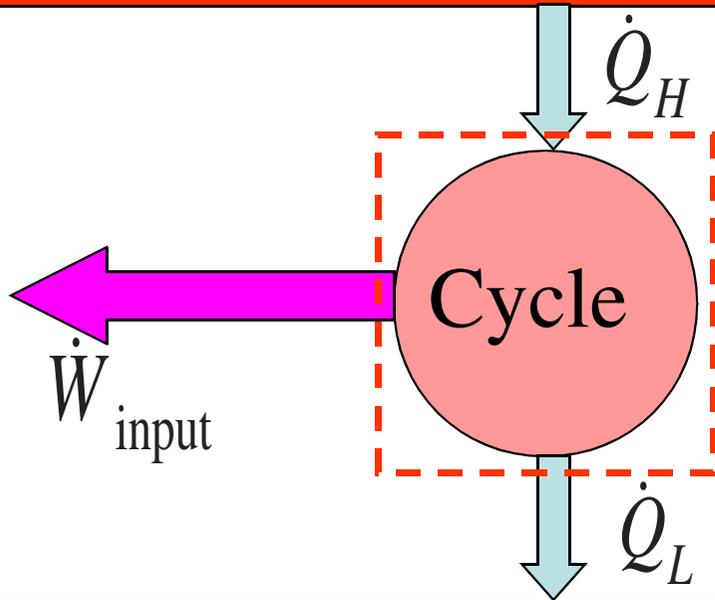
$$\Delta T = \frac{Q}{mC_v} \simeq 0$$

# 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

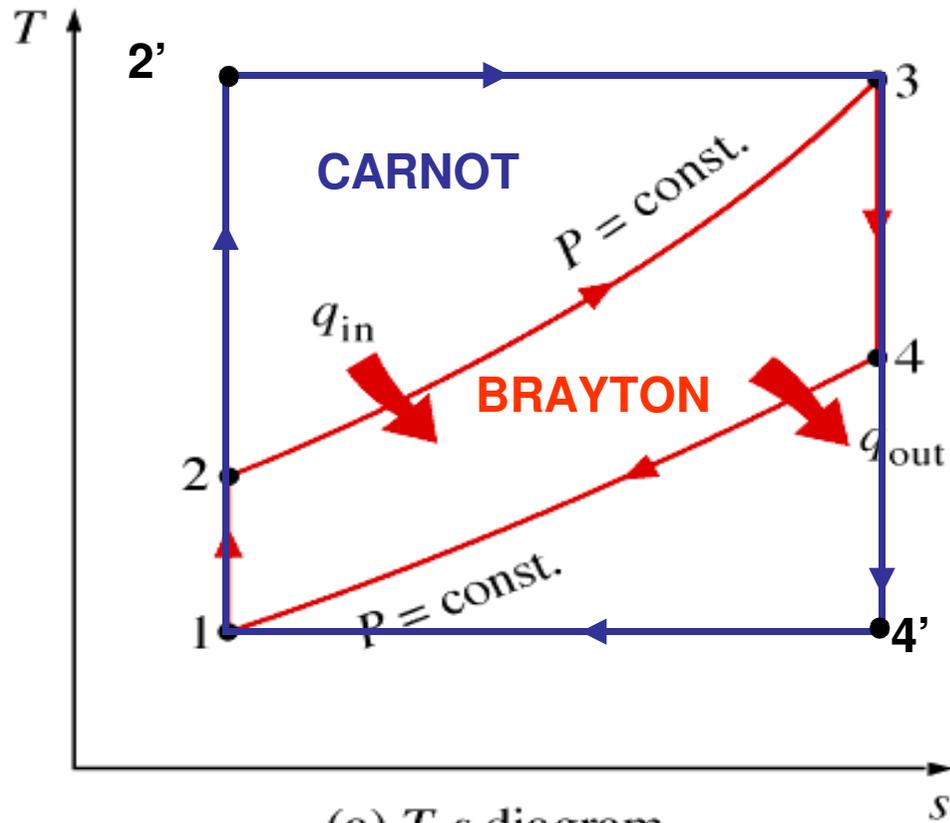
**A eficiência de Carnot depende das temperaturas dos reservatórios térmicos**

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

**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

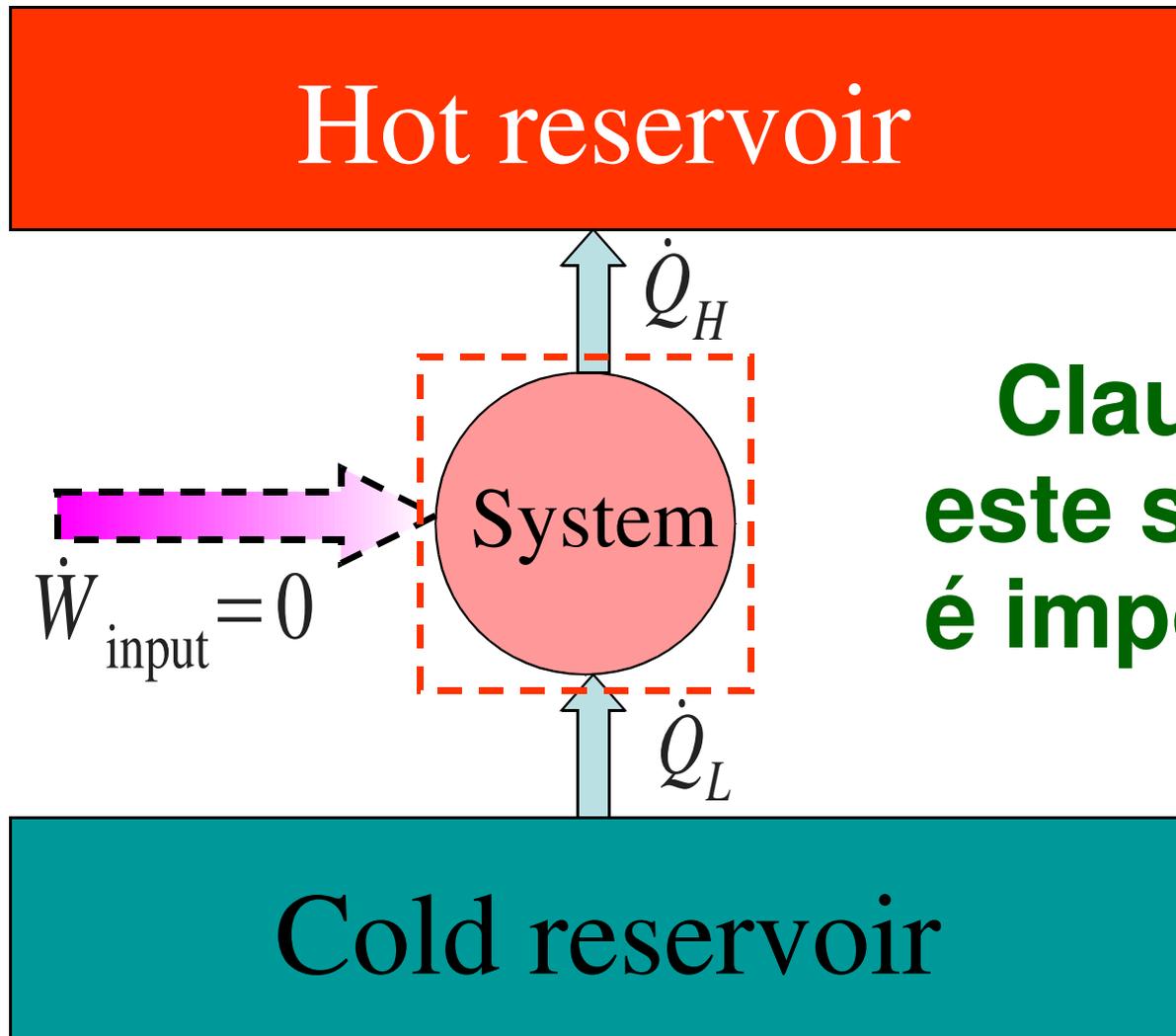


$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

# 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:

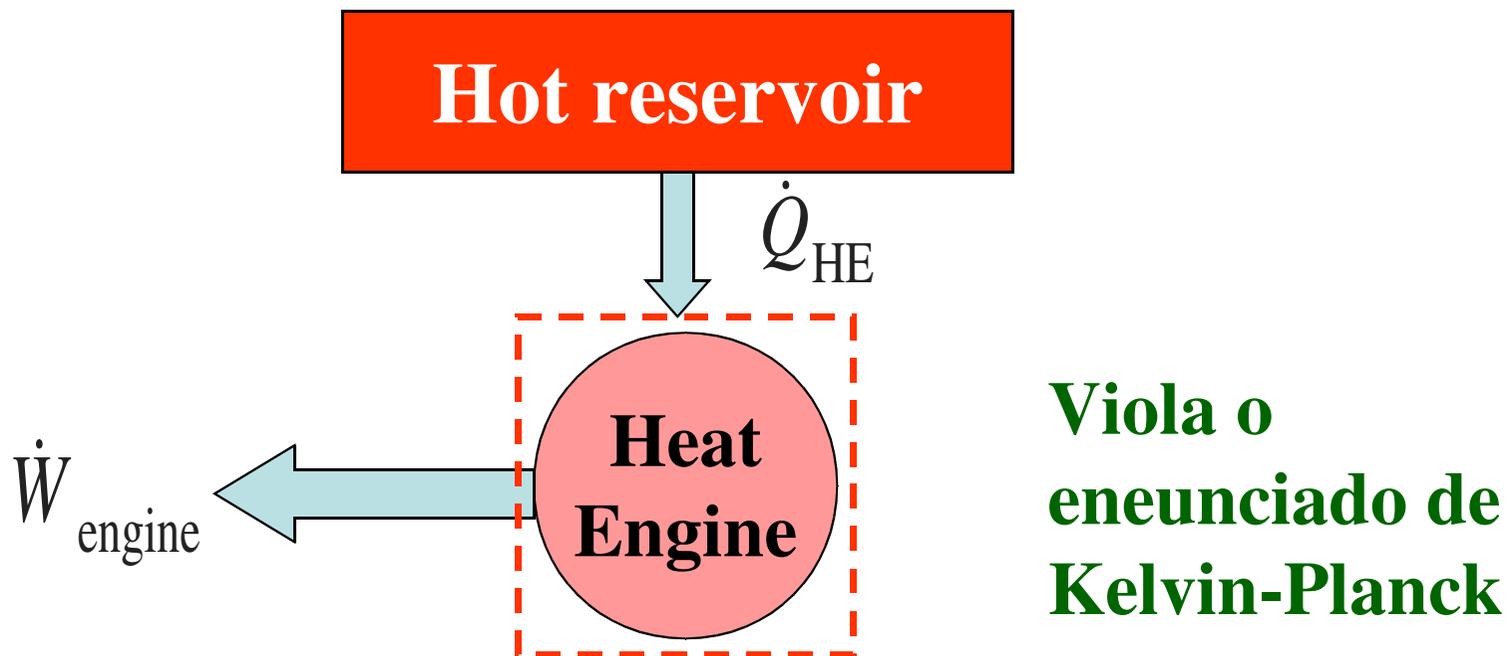
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

# 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:

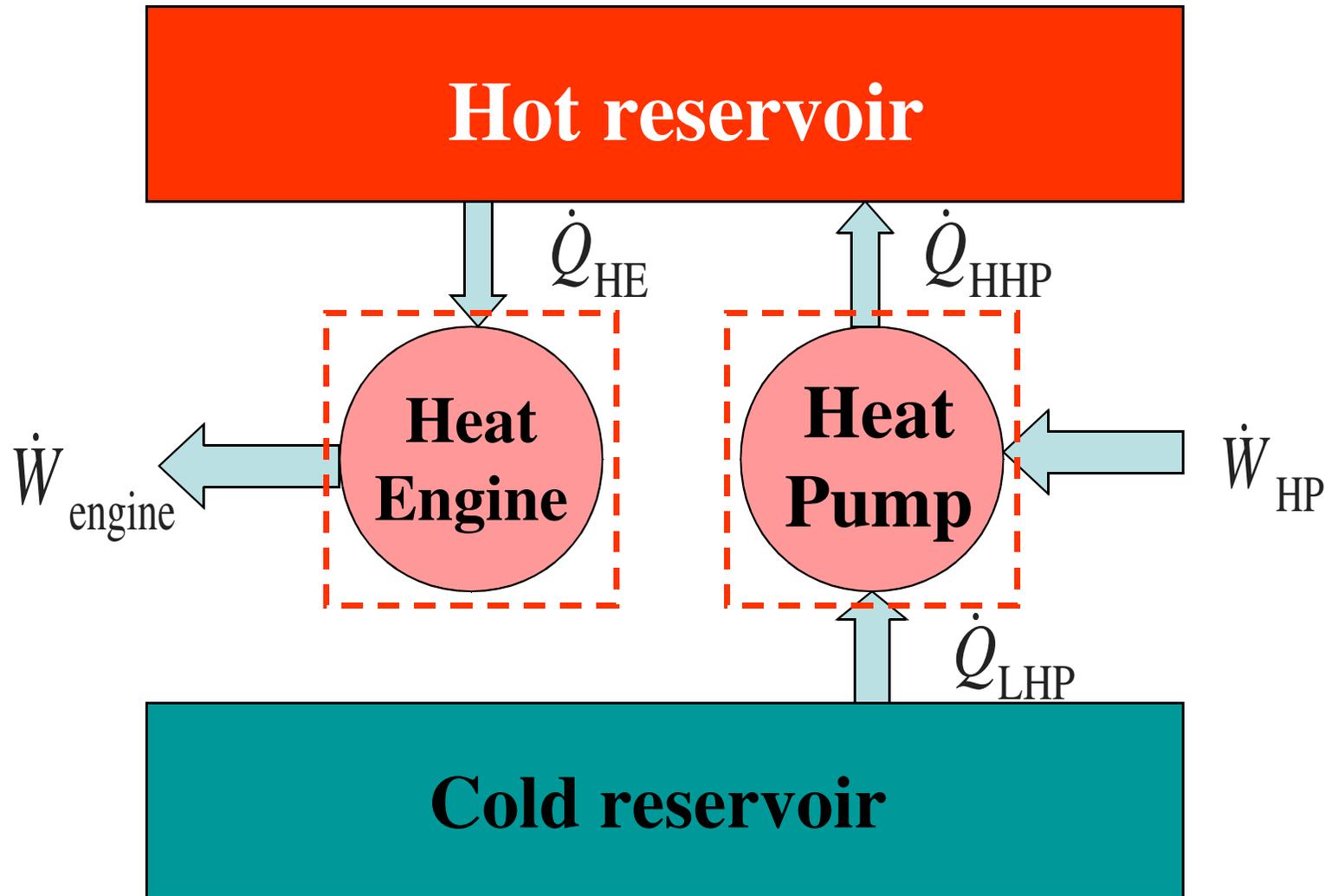
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} > 0$$

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

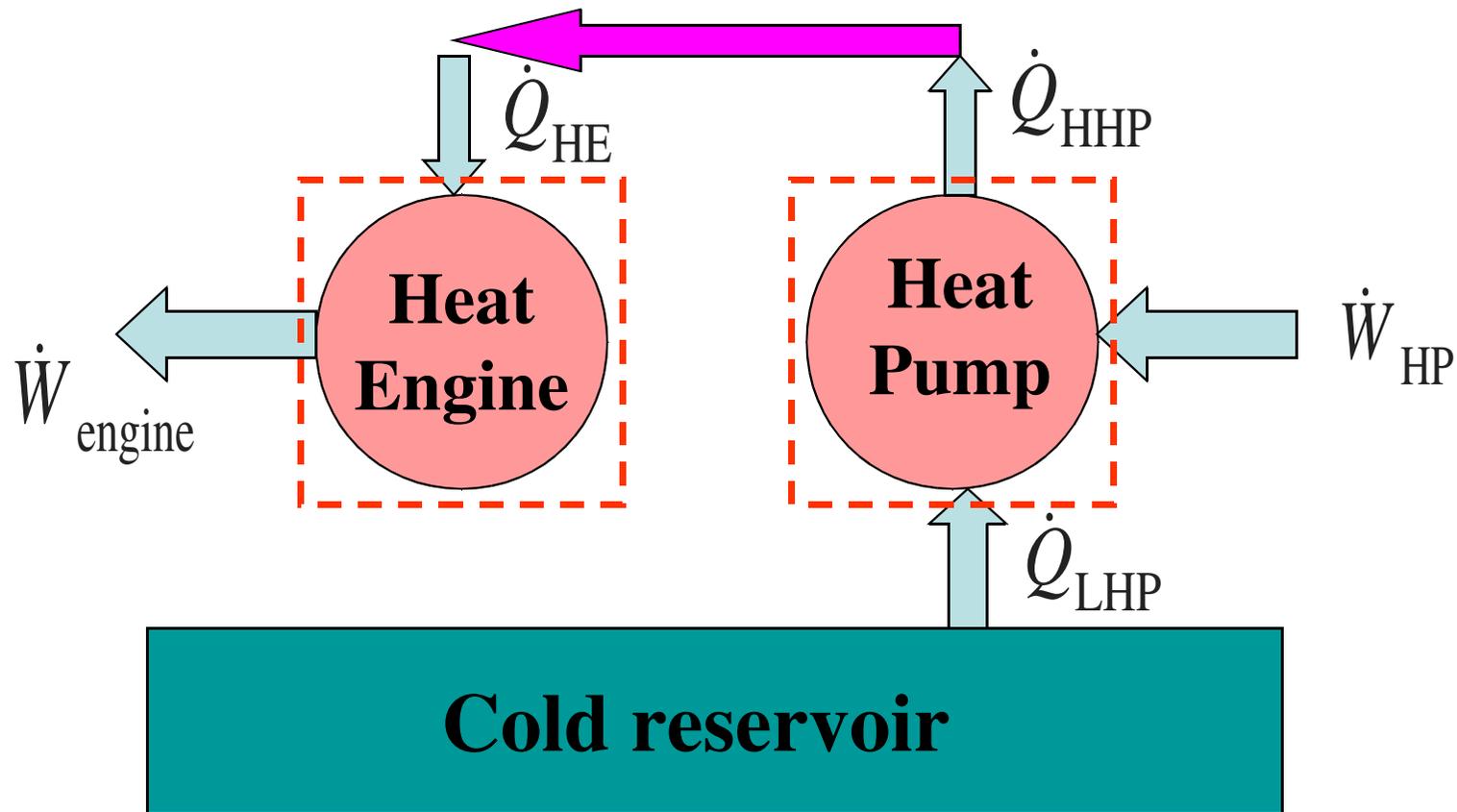
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

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

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



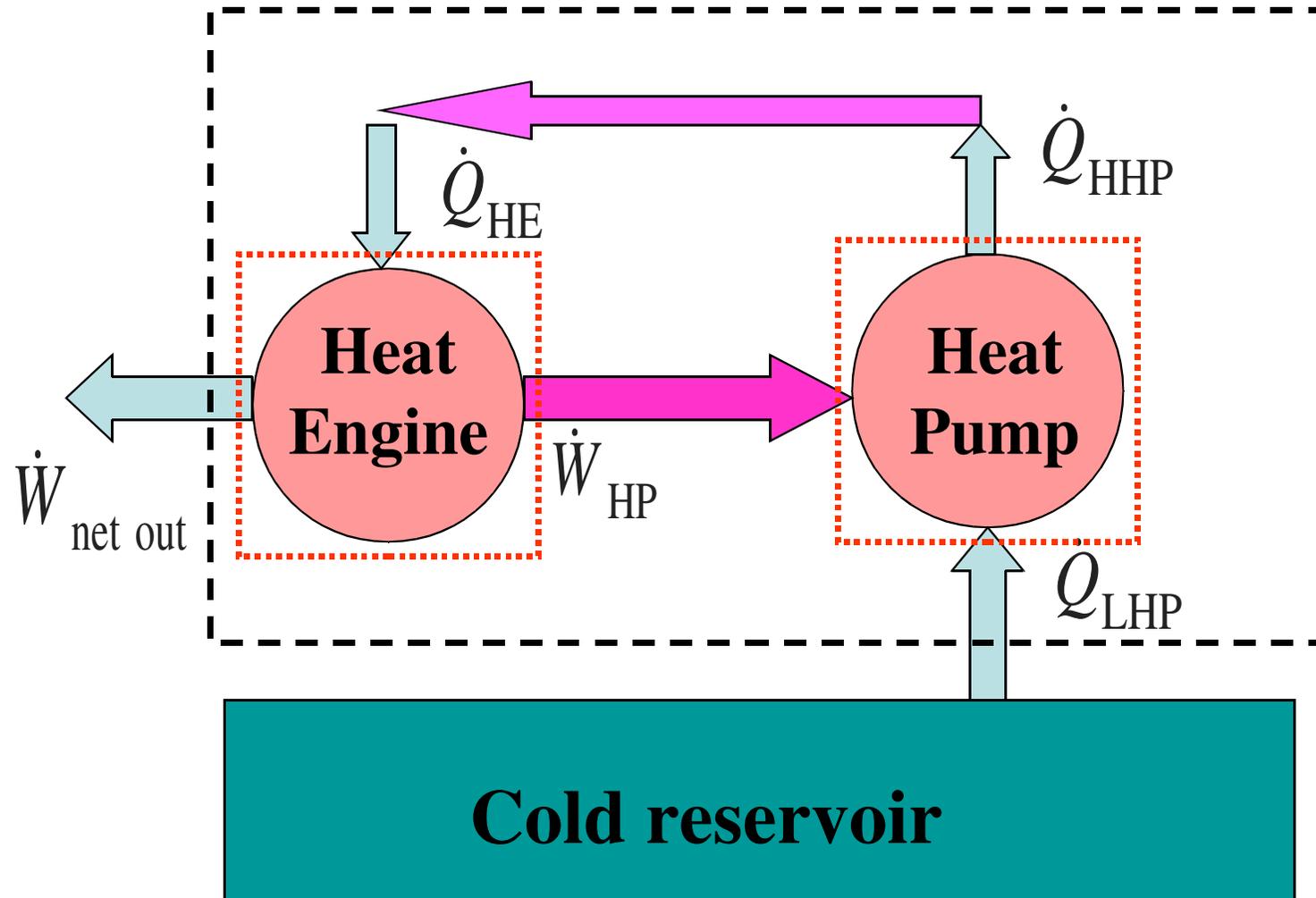
Como  $\dot{Q}_{\text{HHP}} = \dot{Q}_{\text{HE}}$  , podemos eliminar a fonte quente



*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:

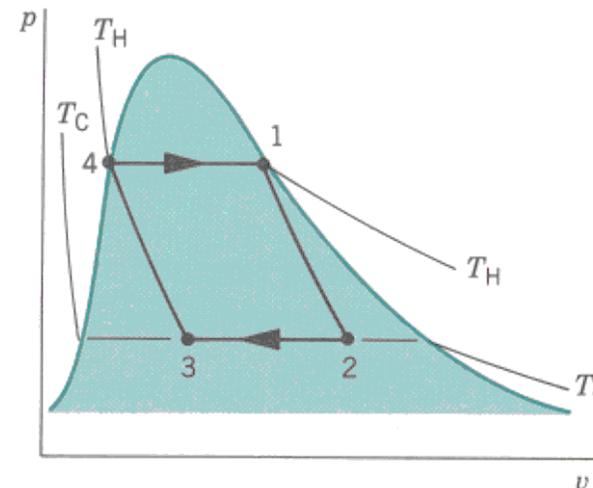
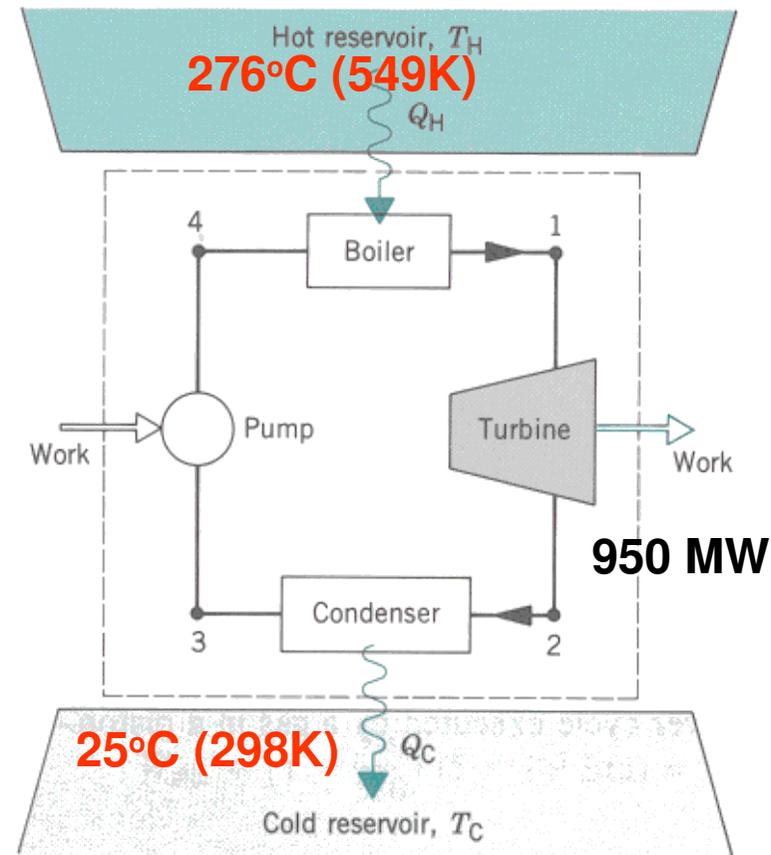
$$\eta_T = W/Q_H = \underline{0.46}$$

- 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,  $Q_H$ :

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

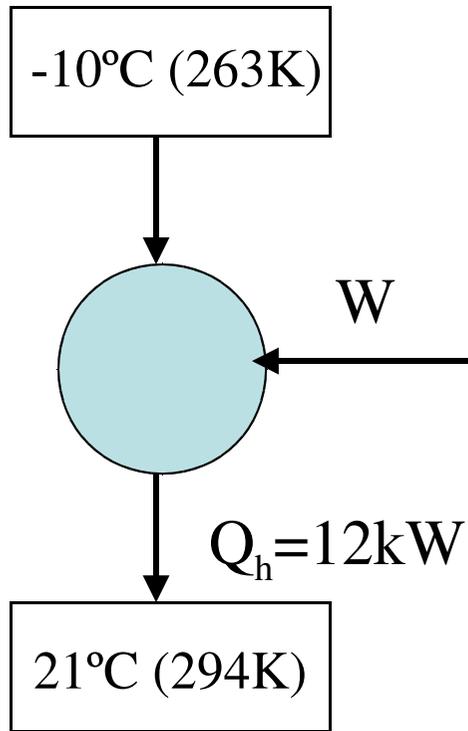
- Calor Rejeitado, 1a Lei:

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

## Questão: Ex. 4.18

- Uma certa casa precisa de uma taxa de aquecimento de 12 kW quando o ar externo está a  $-10^{\circ}\text{C}$  e a temperatura interna está a  $21^{\circ}\text{C}$ .
- (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)



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

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

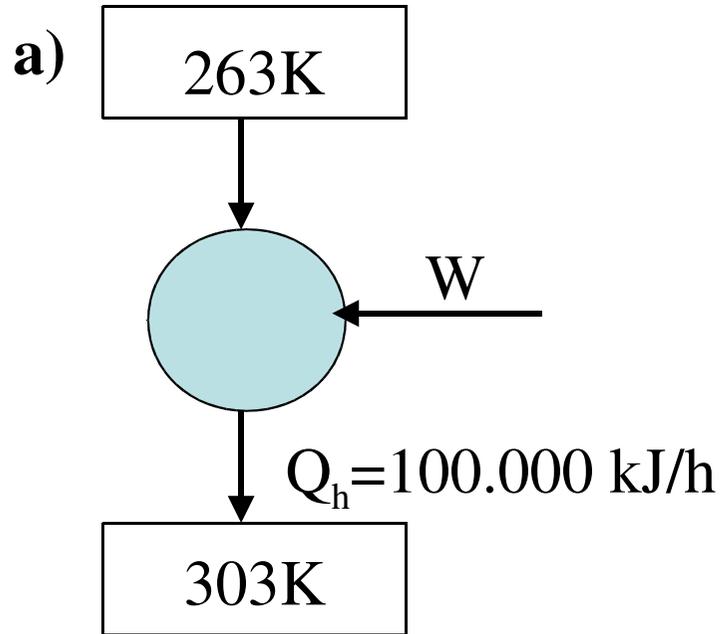
$$W = \frac{Q_H}{\eta_{bc}} = 1,265 \text{ kW}$$

**O trabalho mínimo necessário é aquele do ciclo operando reversivelmente.**

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

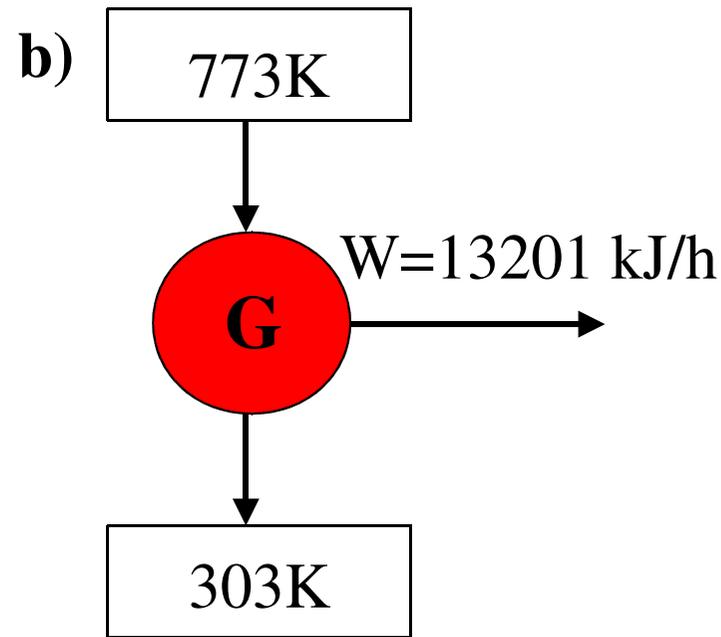
- Ex. 4.22) Deseja-se aquecer uma casa usando uma bomba de calor. Necessita-se de  $10^5$  kJ/h para aquecer a casa. Deseja-se manter o interior da casa a  $30^\circ\text{C}$  quando a temperatura externa do ar é de  $-10^\circ\text{C}$ .
- (a) Qual é a potência mínima para operar a bomba de calor? Compare 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  $500^\circ\text{C}$  e  $30^\circ\text{C}$ , 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**



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

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

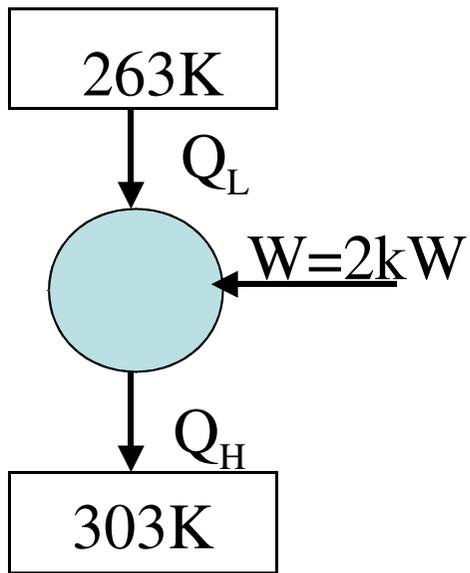
$$Q_H = 21711 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

**Razão gas/central = 4,6**

## Questão: Ex. 4.23

- Um freezer doméstico mantém o interior da unidade a  $-10^{\circ}\text{C}$ . A temperatura do quarto em que está o freezer é de  $30^{\circ}\text{C}$ . 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)**



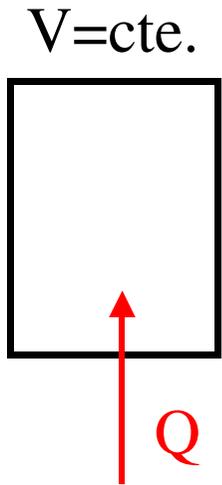
$$\eta_R = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

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

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

$$Q_H = W + Q_L$$

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

**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:**

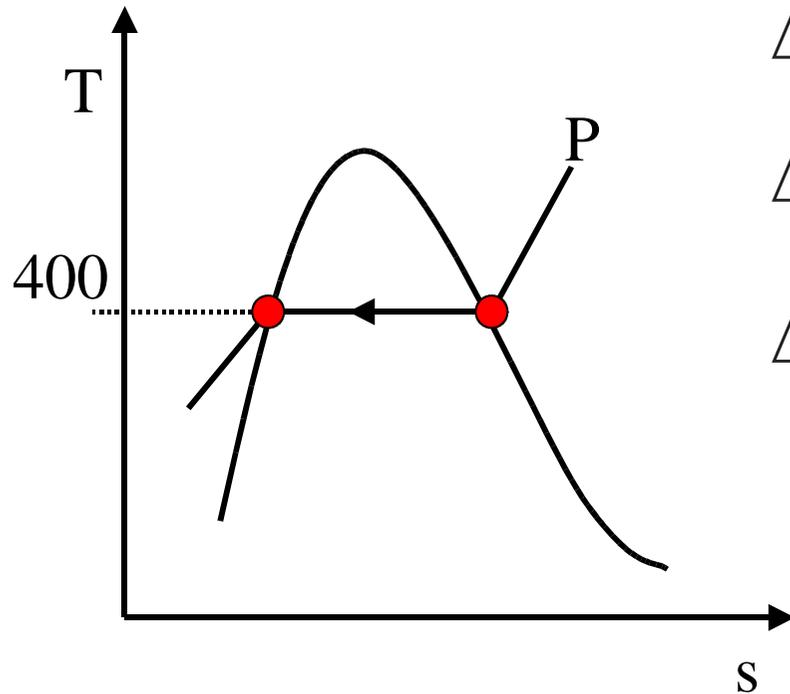
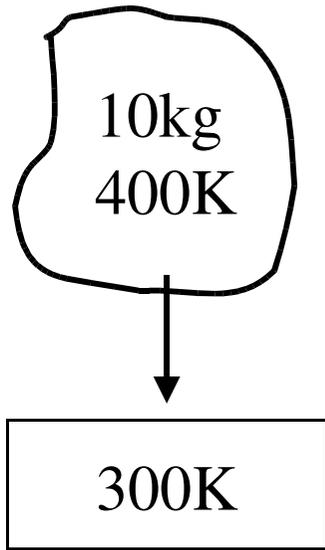
$$\Delta S = c_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + k \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

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

**Troca de calor com  
diferença de temperatura**

**→ Processo Irreversível**

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

**Ex4.27)**

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

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

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

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

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