

Segunda Lei da Termodinâmica

Prof. Dr. Ricardo A. Mazza
2PFG/DE/FEM/UNICAMP

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 1

Considerações gerais

- A primeira lei estabelece que a integral cíclica do calor e do trabalho são proporcionais;
 - *Não estabelece nenhuma restrição quanto à direção do fluxo de calor e do trabalho;*
- A ausência de restrições pode levar a conclusões errôneas sobre os fenômenos físicos;
- Para evitar esse problema é proposta a segunda lei da termodinâmica;
- Dessa forma, para que um determinado ciclo possa existir, é necessário que satisfaça a primeira e a segunda lei da termodinâmica simultaneamente.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 2

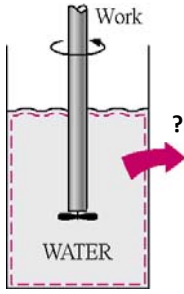
Exemplos

- O que basicamente a segunda lei estabelece é o fato que um determinado processo ocorre em uma determinada direção e não na oposta;
 - *Por exemplo, uma xícara de café irá esfriar em virtude da troca de calor com o meio, mas o meio não cederá calor para a xícara de café quente;*
 - *Um carro para subir uma colina consome gasolina, mas descendo-a o nível de combustível no tanque não voltará ao inicial;*
- Observações deste tipo, e diversas outras, são evidências da validade da segunda lei.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 3

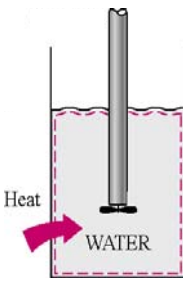
Análise de segunda lei

- O que acontece com o sistema quando realizamos trabalho sobre um sistema?
 - A água aumentará de temperatura pela ação das pás e calor será transmitido ao meio.



Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 4

Análise de segunda lei



- E se fornecermos calor ao sistema, o que acontecerá?
 - A água aumentará de temperatura, mas não será realizado trabalho no eixo;
 - Apesar de não ferir a primeira lei da termodinâmica !!!!!

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 5

Sistemas que necessitam da SLT

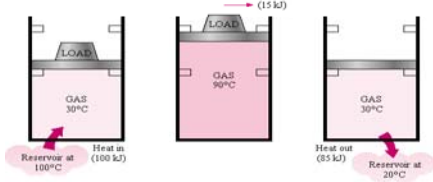
- Sejam dois reservatórios (alta e baixa temperatura), sujeitos a um processo em que uma determinada quantidade de calor é transferida do sistema de alta para o de baixa;
 - Esse sistema é possível?
 - Sim, ocorre e é chamado de motor térmico;
 - E o sistema inverso, é possível?
 - Não, apesar de não ferir a primeira lei da termodinâmica.



Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 6

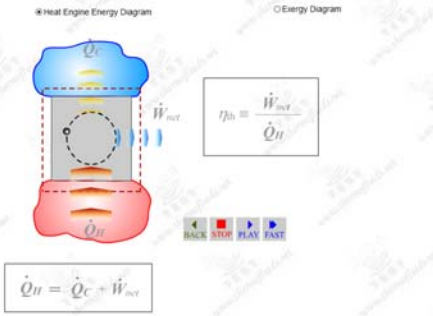
Motor térmico

- É um sistema que opera segundo um ciclo e que realiza trabalho líquido positivo, trocando calor líquido também positivo!



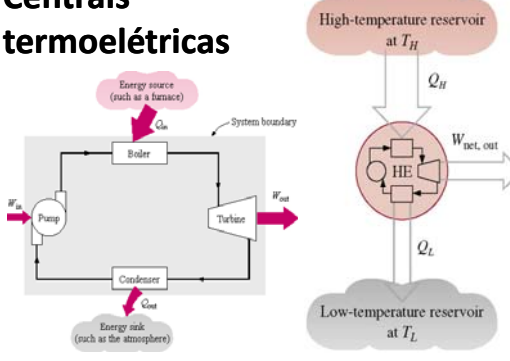
25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 7

Heat Engine Energy Diagram



25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 8

Centrais termoelétricas



25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 9

Sistemas que necessitam da SLT

- É possível retirar calor de um reservatório de baixa e rejeitá-lo para um de alta?;
- Sim é possível desde que seja realizado trabalho;
 - *Esse sistema tem o nome de refrigerador térmico ou bomba de calor;*

Hot reservoir at T_H

Cold reservoir at T_L

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 10

Sistemas de refrigeração

- É definidos como sendo um sistema que opera segundo em ciclo e que recebe calor de um corpo a baixa temperatura e cede calor para um corpo em alta temperatura, enquanto é necessário trabalho para realizá-lo

Hot reservoir at T_H

System

Cold reservoir at T_L

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 11

$\dot{Q}_u = \dot{Q}_c + \dot{W}_{net}$

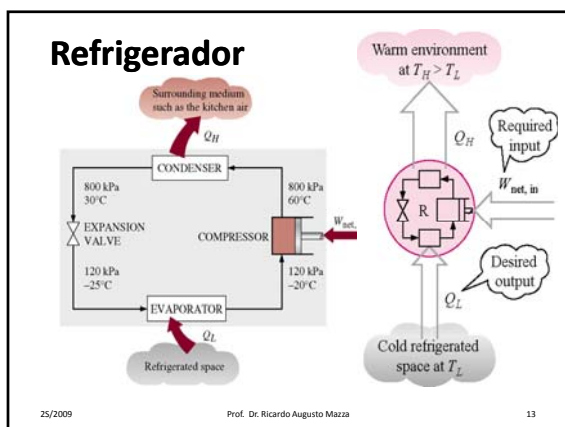
$COP_{Ret} = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}_{net}}$

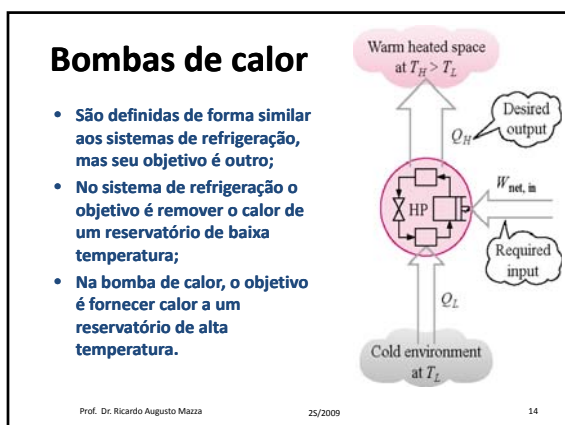
$COP_{HP} = \frac{\dot{Q}_u}{\dot{W}_{net}}$

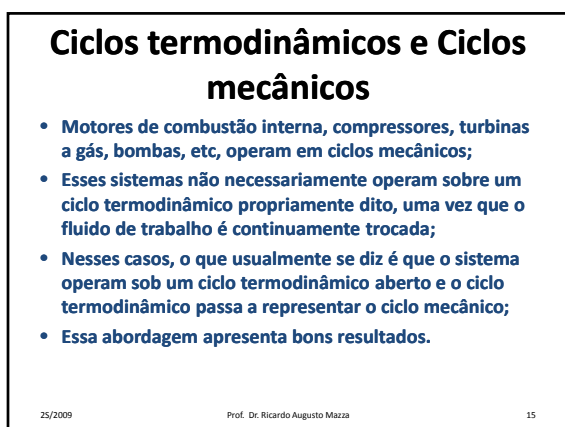
Energy (HP) R
Energy (HP) B
Energy (R) G

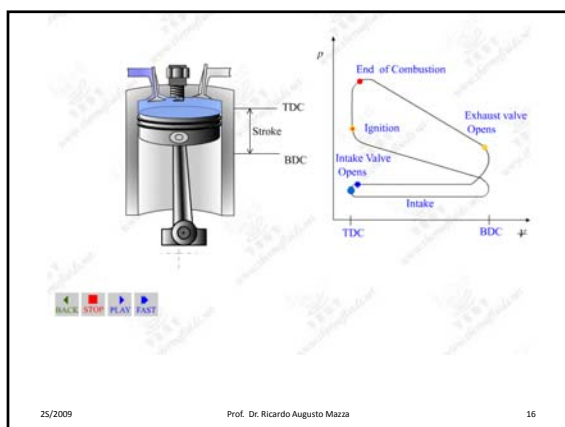
BACK STOP PLAY FAST

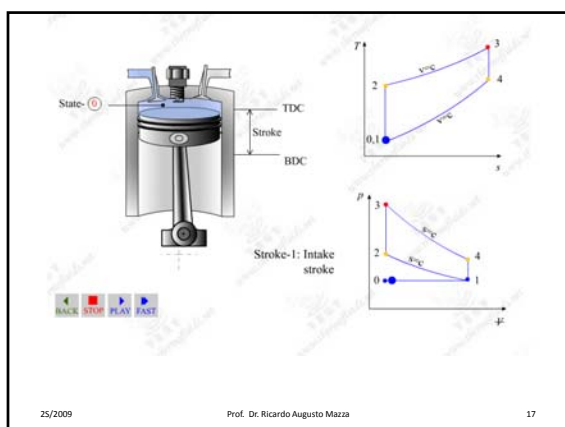
Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 12











Eficiência de um motor térmico

- **Eficiência é a relação do que se obtém pelo que se gasta;**
 - *Um motor térmico recebe calor a alta temperatura, realiza trabalho e rejeita uma parte do calor a baixa temperatura;*
- **Dessa forma, a eficiência de um motor térmico pode ser escrita como:**

$$\eta = \frac{W(\text{energia obtida})}{Q_H(\text{energia cedida})} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 18

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{40}{100} = 0,4$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 19

Eficiência para refrigeradores

- Também é definida como sendo a relação do que se obtém pelo que se gasta;
 - *Um refrigerador recebe trabalho, retira calor de baixa temperatura e rejeita calor a alta temperatura;*
- Dessa forma, o coeficiente de eficácia de uma bomba de calor pode ser escrita como:

$$\beta = \frac{Q_L \text{ (energia obtida)}}{W \text{ (energia cedida)}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{Q_H/Q_L - 1}$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 20

$$\beta = \frac{Q_L}{W} = \frac{60}{40} = 1,5$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 21

Eficiência para bombas de calor

- **Adivinhe?**

– Uma bomba de calor recebe trabalho, rejeita calor a alta temperatura e retira calor de baixa temperatura;

- Dessa forma, o coeficiente de eficácia de uma bomba de calor pode ser escrita como:

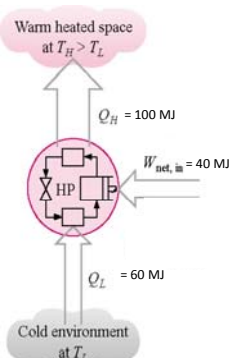
$$\text{HPPF} = \frac{Q_H (\text{energia obtida})}{W (\text{energia cedida})} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - Q_L/Q_H} = \beta + 1$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

22

$$\text{HPPF} = \frac{Q_H}{W} = \frac{100}{40} = 2,5 = \beta + 1$$



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

23

Reservatórios térmicos

- Define-se reservatório térmico como sendo um corpo qual e do qual o calor pode ser transferido indefinidamente sem que mudanças de temperatura do reservatório sejam verificadas;

– Desta forma, em um reservatório térmico a temperatura sempre permanece constante;

- O oceano e a atmosfera são reservatórios que pouco se afastam desta definição;
- Às vezes um reservatório do qual se retira calor é chamado de fonte e um reservatório que recebe calor é chamado de sorvedouro.

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

24

Motos perpétuos

- São considerados motos perpétuos os sistemas que violam alguma lei termodinâmica;
- Eles são divididos em motos perpétuos de primeira espécie (MPPE) e de segunda espécie (MPSE);
- O MPPE é um sistema que viola a primeira lei da termodinâmica;
 - *Um exemplo deste sistema pode ser um sistema adiabático que fornece trabalho sem que haja mudanças na energia interna, potencial ou cinética;*
- O MPSE é um sistema que viola a segunda lei da termodinâmica.

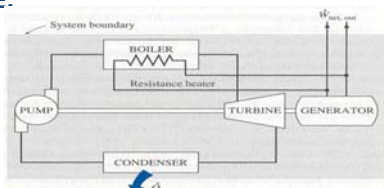
25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

25

Exemplo de um MPPE

- Um sistema que utiliza a energia elétrica, gerada pelo próprio sistema, constitui um MPPE.



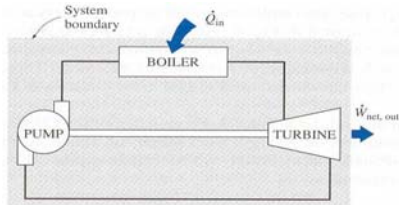
25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

26

Exemplo de um MPSE

- A ausência do condensador no sistema anterior constitui em um MPSE.



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

27

FIM !

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 28

Enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica

Prof. Dr. Ricardo A. Mazza
2PFG/DE/FEM/UNICAMP

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 29

SLT - Enunciado de Kelvin-Planck

~~$\eta_{th} < 100\%$~~

- É impossível se construir um dispositivo que opere em um ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos além do levantamento de um peso e troca de calor com um único reservatório térmico



(a)

~~Impossível - MPSE~~ Possível

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 30

SLT - Enunciado de Clausius

$\beta < \infty$

- É impossível construir um dispositivo que opere num ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos além da passagem de calor de um corpo frio para um quente;

Impossível - MPSE Possível

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 31

Observações sobre os enunciados

- Ambos são enunciados negativos, sendo suas demonstrações impossíveis;
- Sua validade é comprovada por evidências experimentais, como qualquer outra lei física, não havendo relatos de nenhuma experiência válida que os contradigam;
- Ambos os enunciados são equivalentes e a violação de um implica na violação do outro.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 32

Violação simultânea dos enunciados da SLT

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 33

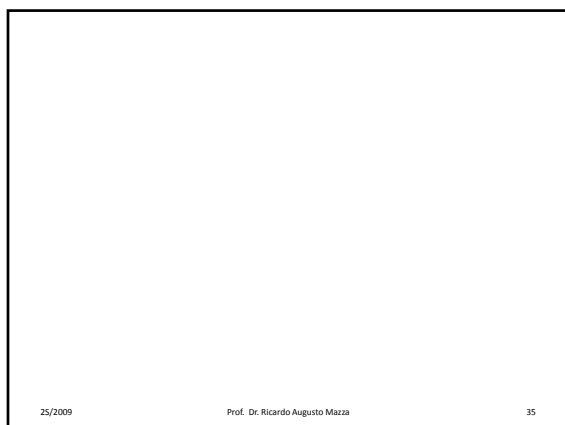
Processos ideais ou reversíveis

- Devido à SLT, nenhum motor térmico pode apresentar teoricamente rendimento de 100%;
- Em face dessa constatação, uma questão importante surge.
 - *Qual é o máximo rendimento possível de um motor térmico?*
- Para responder essa pergunta é necessário antes definir o que vem a ser um processo ideal, que é chamado de processo reversível;
 - *Defini-se como processo reversível aquele que, tendo ocorrido, pode ser invertido sem deixar vestígios no sistema e no meio*

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

34



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

35

Causas de irreversibilidade

- **Atrito**
 - *Torna os processos irreversíveis porque dissipa parte da energia útil do sistema em outras formas de energia,*
 - *usualmente calor;*
- **Expansão não resistida;**
- **Troca de calor com diferença finita de temperatura;**
- **Mistura de duas substâncias diferentes;**
- **Outros fatores:**
 - *Histerese;*
 - *Perda RP.*

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

36

Observações sobre irreversibilidade

- No processo reversível, o desvio do equilíbrio é infinitesimal e ocorre numa velocidade infinitesimal;
- Uma vez que nos processos reais deseja-se uma velocidade finita, o desvio do equilíbrio deve ser finito e os processos reais são mais ou menos irreversíveis;
- Quanto maior o desvio do equilíbrio, maior a irreversibilidade e mais rapidamente o processo se realizam;
- Deve-se notar que um processo quase-estático é reversível e daqui por diante será denominado por esse termo.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 37

• Ciclo de Carnot

- Processo isotérmico reversível de transferência de calor (+) ou (-);
- Um processo adiabático reversível de abaixamento de temperatura ($T_H \rightarrow T_L$);
- Processo isotérmico reversível de transferência de calor (-) ou (+);
- Um processo adiabático reversível de aumento de temperatura ($T_L \rightarrow T_H$);

The diagram illustrates the Carnot cycle components: a 'Reservatório Quente' (Hot Reservoir) at the top, a 'Gerador de Vapor (Condensador)' (Steam Generator/Condenser) in the middle, a 'Reservatório Frio' (Cold Reservoir) at the bottom, a 'Bomba (Turbina)' (Pump/Turbine) on the left, and another 'Turbina (Bomba)' (Turbine/Pump) on the right. Heat Q_H flows from the hot reservoir to the condenser, and heat Q_L flows from the evaporator to the cold reservoir. Work W is produced by the turbine and consumed by the pump.

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 38

The image shows a piston-cylinder engine with a red and blue piston. Below it, the text reads '2-3 Isothermal Heat Addition and Expansion'. To the right, there are two thermodynamic diagrams: a p-v diagram and a T-s diagram. The p-v diagram shows a cycle with points 1, 2, 3, and 4. The T-s diagram shows a cycle with points 1, 2, 3, and 4. The T-s diagram shows isothermal processes (1-2 and 3-4) and adiabatic processes (2-3 and 4-1).

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 39

Dois teoremas sobre o rendimento do ciclo de Carnot

- **Primeiro Teorema.**

– *É impossível construir um motor que opere entre dois reservatórios térmicos e tenha maior rendimento que um motor reversível, operando entre os mesmos reservatórios;*

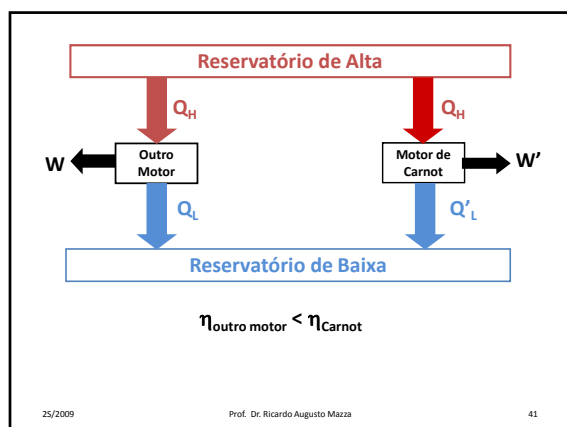
- **Segundo Teorema.**

– *Todos os motores que operam segundo o ciclo de Carnot, entre os dois reservatórios de temperaturas constantes, têm o mesmo rendimento.*

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

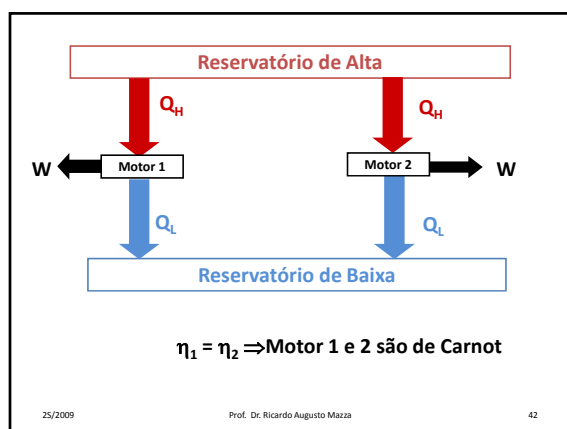
40



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

41



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

42

Escala termodinâmica de temperatura

- A escala termodinâmica (absoluta) têm a vantagem de independem das substâncias que são utilizadas como termométricas;
- É definida com base no rendimento de Carnot;
- Como o rendimento de Carnot é o máximo rendimento de uma máquina térmica, pode-se escrever que:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{W(\text{energia obtida})}{Q_H(\text{energia cedida})} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 43

Dedução da escala termodinâmica de temperatura

- A escala termodinâmica de temperatura pode ser deduzida com o auxílio da figura, que apresentam três motores térmicos operando segundo ciclos de Carnot

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 25/2009 44

– O rendimento de uma máquina Carnot é definido por:

$$\eta_{\text{termico}} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

– e

$$\frac{Q_L}{Q_H} = f(T_L, T_H)$$

– Pode-se escrever que:

$$\eta_{\text{termico}} = 1 - f(T_L, T_H)$$

25/2009 Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza 45

– **Escrevendo que:**

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3) \quad \frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3)$$

– **E que:**

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3}$$

– **Ou que**

$$f(T_1, T_3) = f(T_1, T_2) \times f(T_2, T_3)$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

46

– **Observa-se que o lado esquerdo**

$$f(T_1, T_3) = f(T_1, T_2) \times f(T_2, T_3)$$

– **É somente função de T_1 e T_3 , portanto**

$$f(T_1, T_2) = \frac{g(T_1)}{g(T_2)} \quad f(T_2, T_3) = \frac{g(T_2)}{g(T_3)}$$

– **De tal forma que:**

$$f(T_1, T_3) = f(T_1, T_2) \times f(T_2, T_3) = \frac{g(T_1)}{g(T_2)} \times \frac{g(T_2)}{g(T_3)} = \frac{g(T_1)}{g(T_3)} = f(T_1, T_3)$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

47

– **Desta forma, conclui-se que:**

$$\frac{Q_H}{Q_L} = f(T_H, T_L) = \frac{f(T_H)}{f(T_L)}$$

– **ou**

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{f(T_H)}{f(T_L)}$$

– **Lord Kelvin propôs a relação mais simples possível:**

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

– **Assim, o rendimento pode ser determinado por:**

$$\eta_{\text{térmico}} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

48

– Note que a equação só fornece uma relação entre temperaturas absolutas, porém não nos informa sobre as grandezas da temperatura;

– Vamos admitir que exista um motor térmico que opera segundo o ciclo de Carnot, que recebe calor a temperatura de evaporação normal da água e que rejeite calor num reservatório a temperatura de fusão do gelo;

– Se o rendimento térmico de tal motor pudesse ser medido, obteríamos o valor de 26,80%;

– Desta forma, pode-se escrever que:

$$\eta_{\text{térmico}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_{\text{fusão do gelo}}}{T_{\text{evap. água}}} = 0,2680 \Rightarrow \frac{T_{\text{fusão do gelo}}}{T_{\text{evap. água}}} = 0,7320$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

49

– Arbitrando que a grandeza do grau na escala absoluta correspondendo à mesma grandeza do grau na escala Celsius, podemos escrever que:

$$T_{\text{evap. água}} - T_{\text{fusão do gelo}} = 100$$

– Resolvendo assim as duas equações, obtemos que:

$$T_{\text{evap. água}} = 373,15K$$

$$T_{\text{fusão do gelo}} = 273,15K$$

Assim,

$$T(^{\circ}C) + 273,15 = T(K)$$

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

50

Conferencia Internacional de Pesos e Medidas - 1954

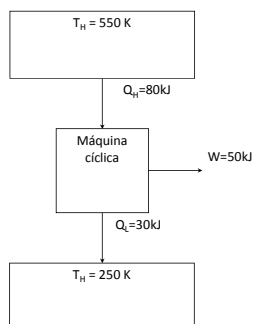
- Estabeleceu-se que o ponto triplo da água recebeu o valor de 273,16K;
- A magnitude de um kelvin foi definido como sendo 1/273,16 do intervalo de temperatura entre zero absoluto e a temperatura do ponto triplo da água;
- Desta forma, as magnitudes de temperatura das escalas Kelvin e Celsius são idênticas (1K \equiv 1C) e a temperaturas diferem de 273,15C;

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

51

- Exemplo 2 – Uma máquina é utilizada para transferir calor de um reservatório a alta temperatura para outro a baixa temperatura, como mostrado na figura. Determine se essa máquina é reversível, irreversível ou impossível.



25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

53

FIM !

25/2009

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mazza

54
