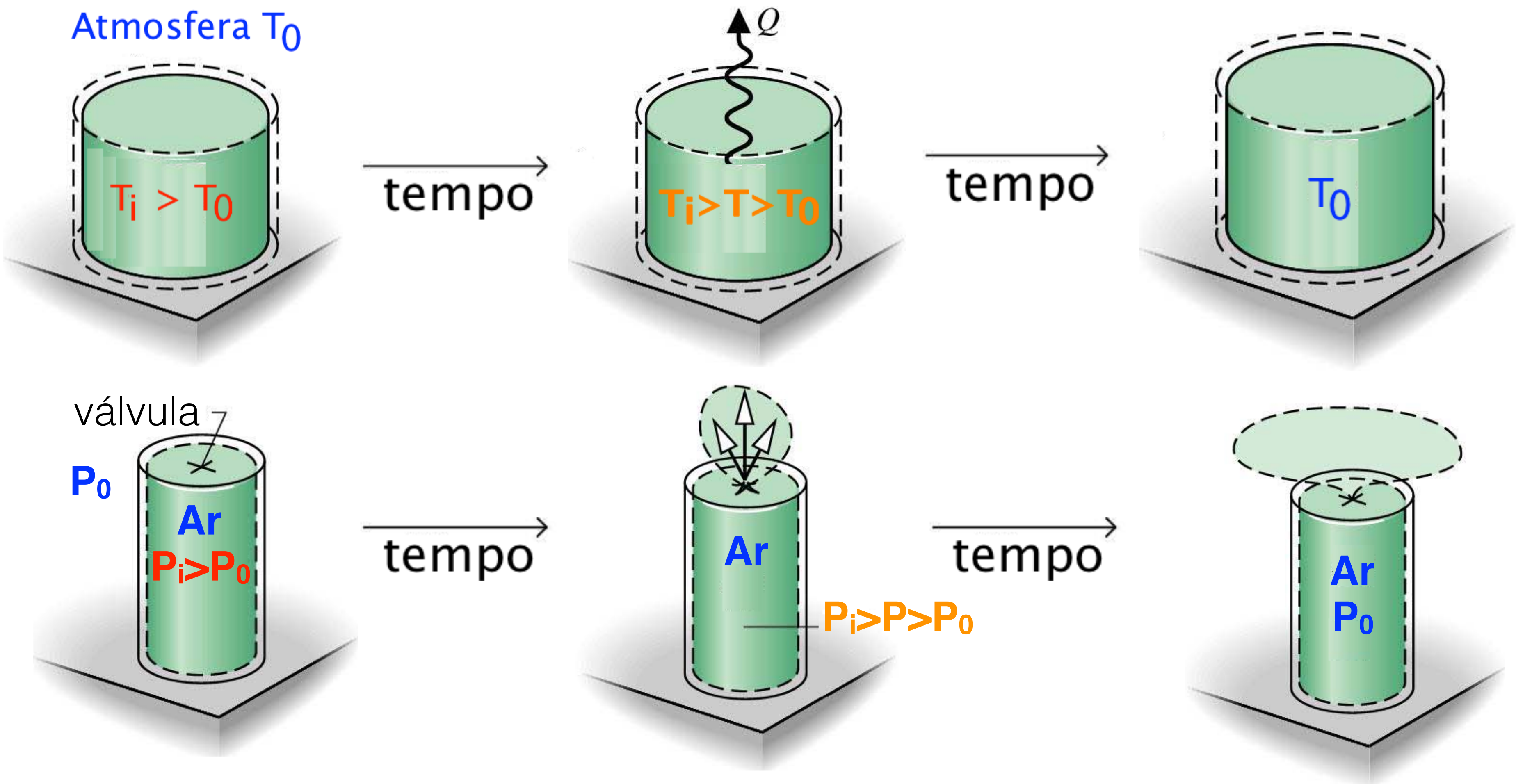
Termodinâmica

2ª Lei da Termodinâmica

1ª lei da termodinâmica não estabelece restrições no sentido da interação de calor ou trabalho. De nossa experiência sabemos que há um único sentido para os processos *espontâneos*, veja os exemplos:



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Aspectos importantes dos experimentos anteriores:

✳a condição inicial pode ser restaurada, mas não espontaneamente. Alguma mudança permanente na condição da vizinhança ocorreria;

✳existe a possibilidade de realização de trabalho à medida que o equilíbrio é atingido.

Perguntas:

✳Qual é o valor teórico máximo para o trabalho que poderia ser realizado?

✳Quais os fatores que poderiam impedir a realização do valor máximo?

Aspectos da 2ª Lei da Termodinâmica:

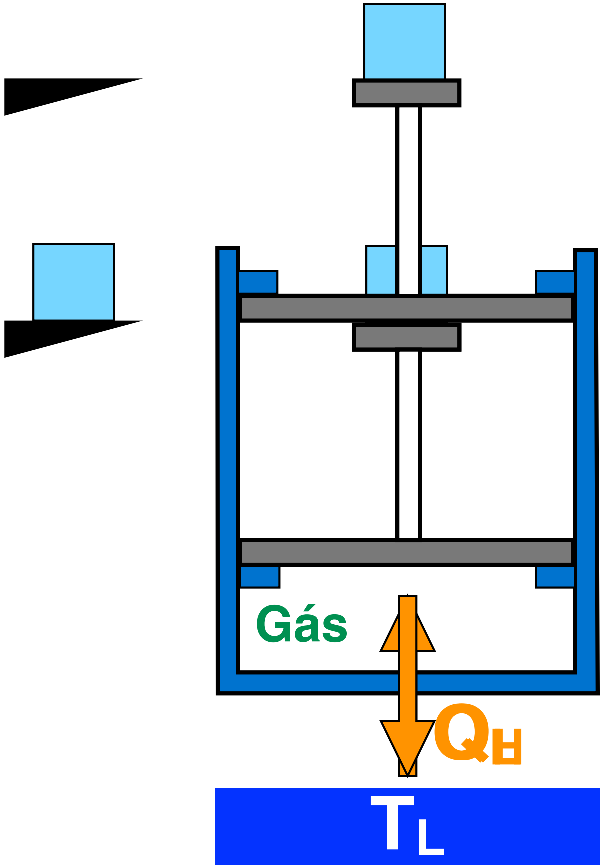
- prever a direção de processos;
- estabelecer condições para o equilíbrio;
- determinar o melhor desempenho teórico de ciclos, motores e dispositivos;
- avaliar quantitativamente os fatores que impedem a obtenção do melhor desempenho teórico;
- definir uma escala de temperatura independente das propriedades de qualquer substância termométrica.

Definições

Motor Térmico: dispositivo que, operando segundo um ciclo termodinâmico, realiza um trabalho líquido positivo a custa de interação de calor de um corpo a uma temperatura mais alta e para um corpo a temperatura mais baixa.

Reservatório Térmico: sistema com capacidade térmica elevada, de modo que qualquer interação de calor é insuficiente para alterar significativamente sua temperatura.

Exemplo de motor térmico



Aplicando a 1ª lei ao motor:

$$Q_{ciclo} = W_{ciclo}$$

$$\mathbf{W_{ciclo} = Q_H - Q_L}$$

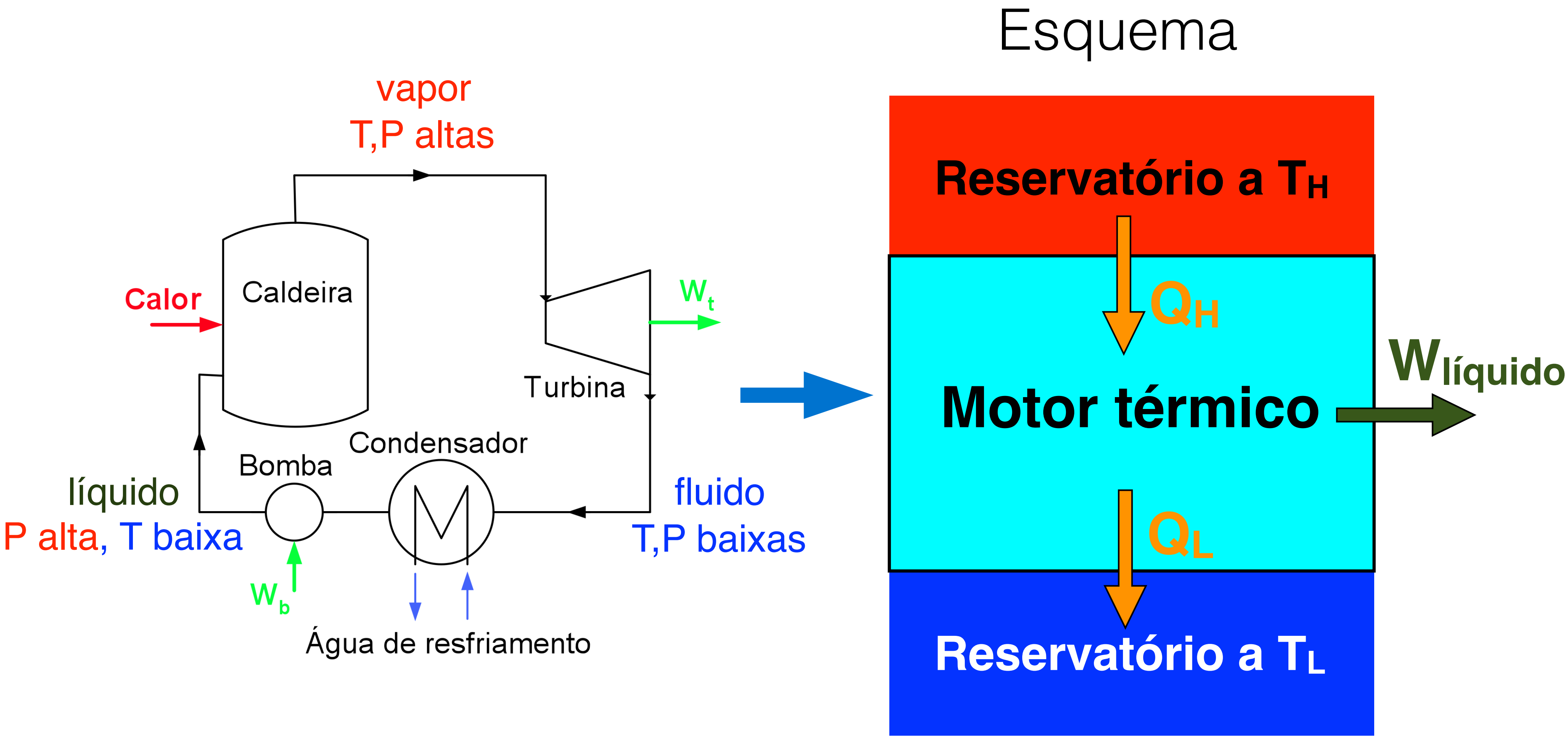
Podemos definir um rendimento:

$$\eta_{motor} = \frac{\text{efeito desejado}}{\text{gasto}} = \frac{W_{ciclo}}{Q_H}$$

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

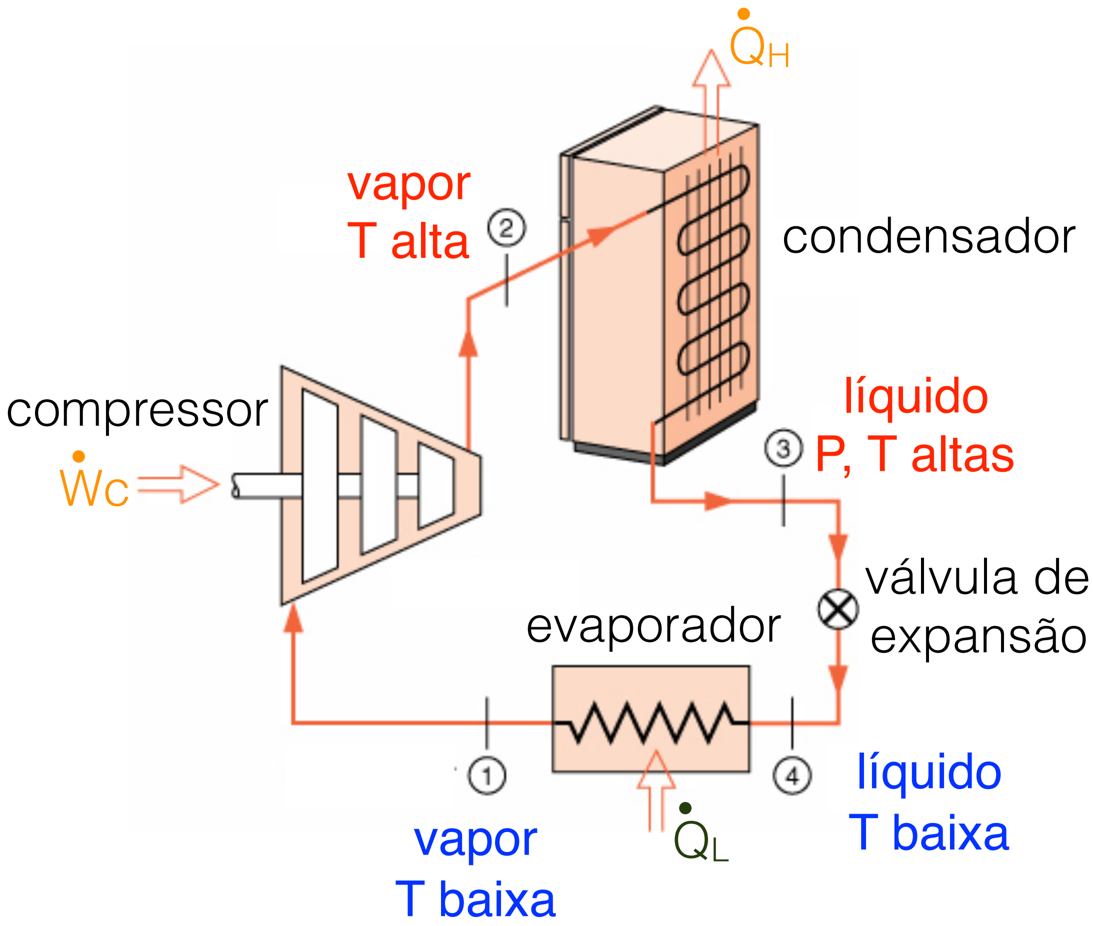
✳Note que para o motor operar $Q_L \neq 0$, o que significa que $\eta < 1$.

Ciclo motor



★ Podemos trabalhar, também, com potências!

Ciclo de refrigeração



Aplicando a 1ª lei ao refrigerador:

$$Q_{ciclo} = W_{ciclo}$$

$$\mathbf{W_c = Q_H - Q_L}$$

Coeficiente de desempenho:

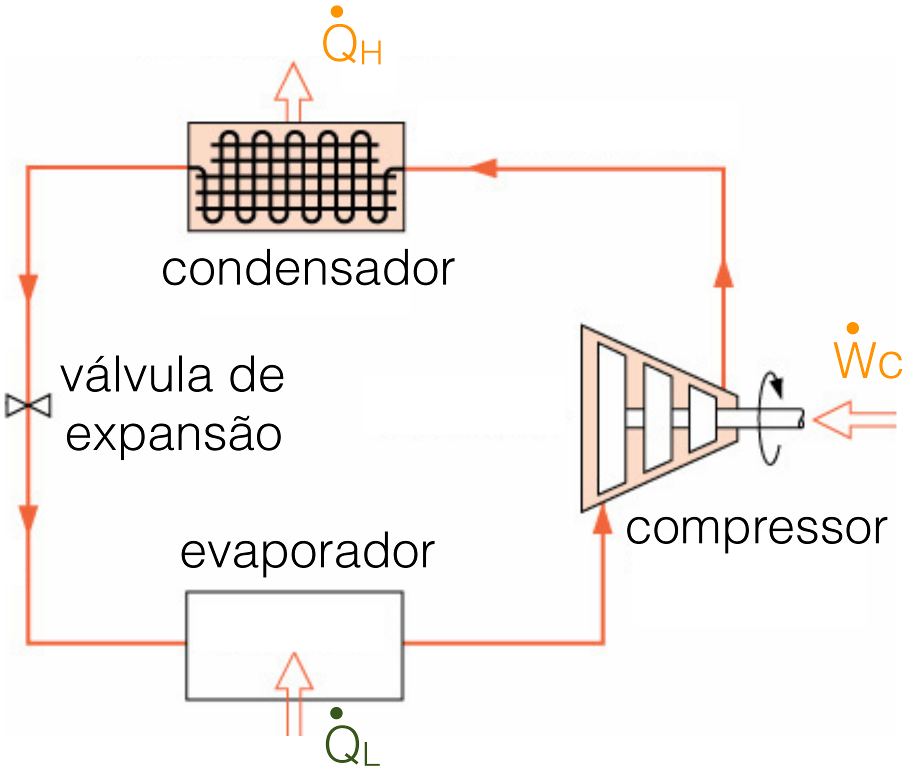
$$\beta = \frac{Q_L}{W_c}$$

✳Note que β pode, e de preferência deve, ser maior do que 1.

Nota: o balanço de energia é feito com base no sentido das setas. "Abandonamos" a convenção de sinais provisoriamente.

Bomba de calor

Objetivo da bomba é aquecimento, por exemplo, de uma piscina.



Por que não utilizar um dispositivo mais simples e barato como um resistor?

Aplicando a 1ª lei ao refrigerador:

$$Q_{ciclo} = W_{ciclo}$$

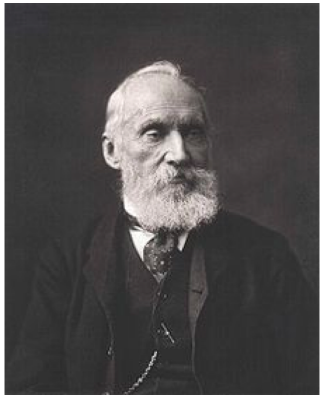
$$\mathbf{W_c = Q_H - Q_L}$$

Coeficiente de desempenho:

$$\beta' = \frac{Q_H}{W_c}$$

✳Note que β' é maior do que 1.

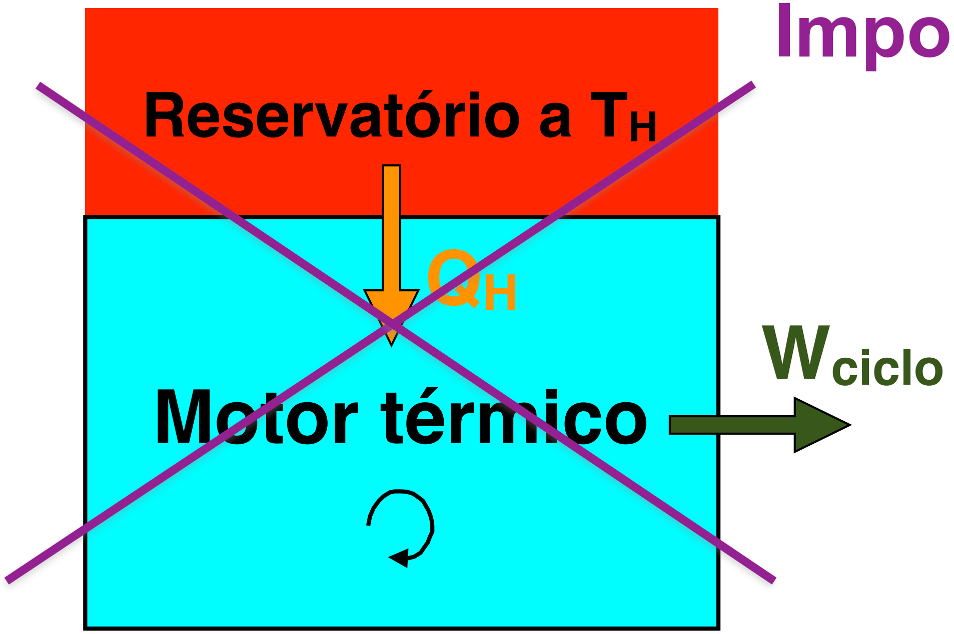
Enunciados da 2ª Lei



1824-1907

Enunciado de Kelvin-Planck: é impossível 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.

1858-1947



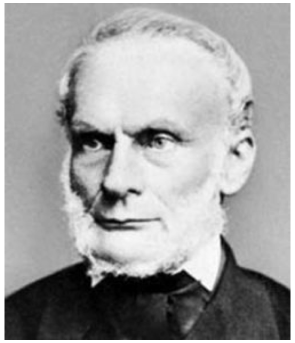
Impossível!

1ª Lei: $W_{ciclo} = Q_{ciclo}$

2ª Lei: $\cancel{W_{ciclo} > 0}$

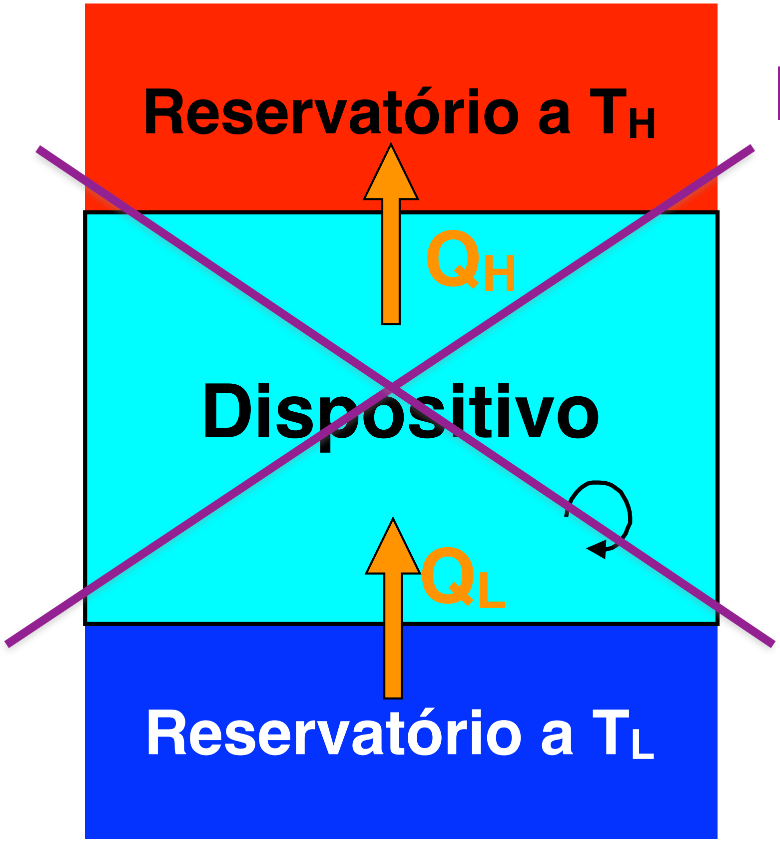
$W_{ciclo} \le 0$

Enunciados da 2ª Lei



1822-1888

Enunciado de Clausius: é impossível construir um dispositivo que opere, segundo um ciclo, e que não produza outros efeitos além da transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente.



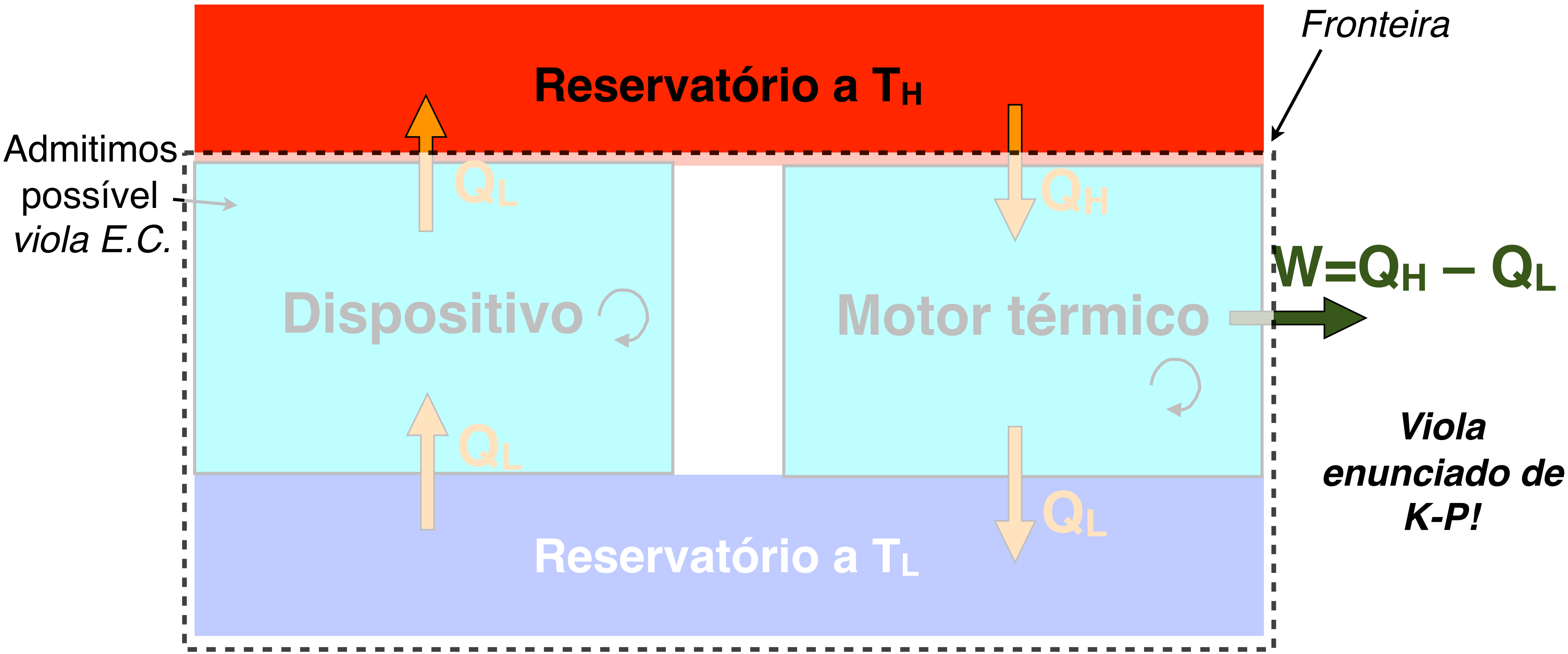
Impossível!

1ª Lei: $Q_{ciclo} = Q_H = Q_L$

2ª Lei: $W_{ciclo} \leq 0$

Equivalência entre enunciados

Para demonstrar a equivalência entre os enunciados devemos provar que a violação do enunciado de Clausius implica na violação do enunciado de Kelvin – Planck e vice-versa. Vamos fazer apenas a primeira demonstração.

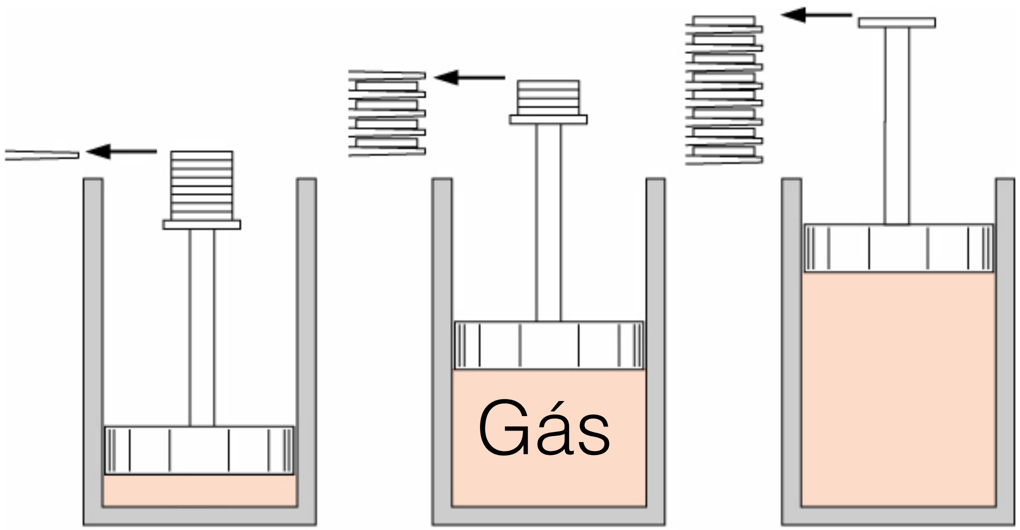


Definição

✦**Processo reversível**: processo que, depois de ocorrido, pode ser revertido sem deixar nenhum traço no sistema e nas redondezas.

✦**Processo reversível**: processo em que o sistema e todas as partes que compõe sua vizinhança puderem ser restabelecidos exatamente aos seus respectivos estados iniciais.

Exemplo (expansão adiabática):



Note:

✦**um único valor de P e T descreve o estado do gás durante o processo de expansão;**

✦**o processo pode ser revertido. Um processo de compressão seguindo o histórico de P e T, inversamente, pode ser realizado recolocando os pesos;**

✦**a vizinhança retornou ao seu estado original (mesmo valor em módulo do trabalho na expansão e na compressão).**

Exemplos de irreversibilidades

★Expansão não resistida;

★Transferência de calor com diferença de temperatura;

★Atrito;

★Atrito no fluido em escoamento;

★Mistura de duas substâncias;

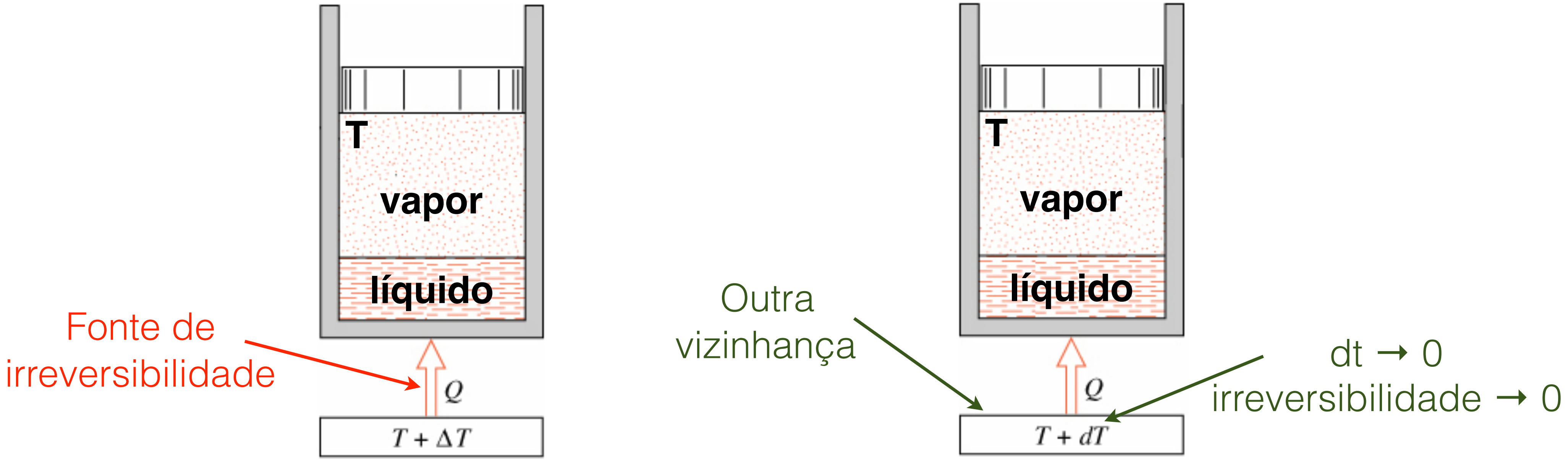
★Reação química espontânea;

★Efeito Joule.

Irreversibilidade externa x interna

Processo internamente reversível: é aquele que pode ser realizado de forma reversível, de pelo menos um modo, com outra vizinhança.

Exemplo (sistema ≡ vapor + líquido):



Ciclo de Carnot

Sadi Carnot
1796-1832

- Ciclo reversível composto por quatro processos;
- Cada estado visitado pelo ciclo é um estado de equilíbrio;
- O sistema pode executar o mesmo ciclo no sentido inverso.

Ciclo de Carnot

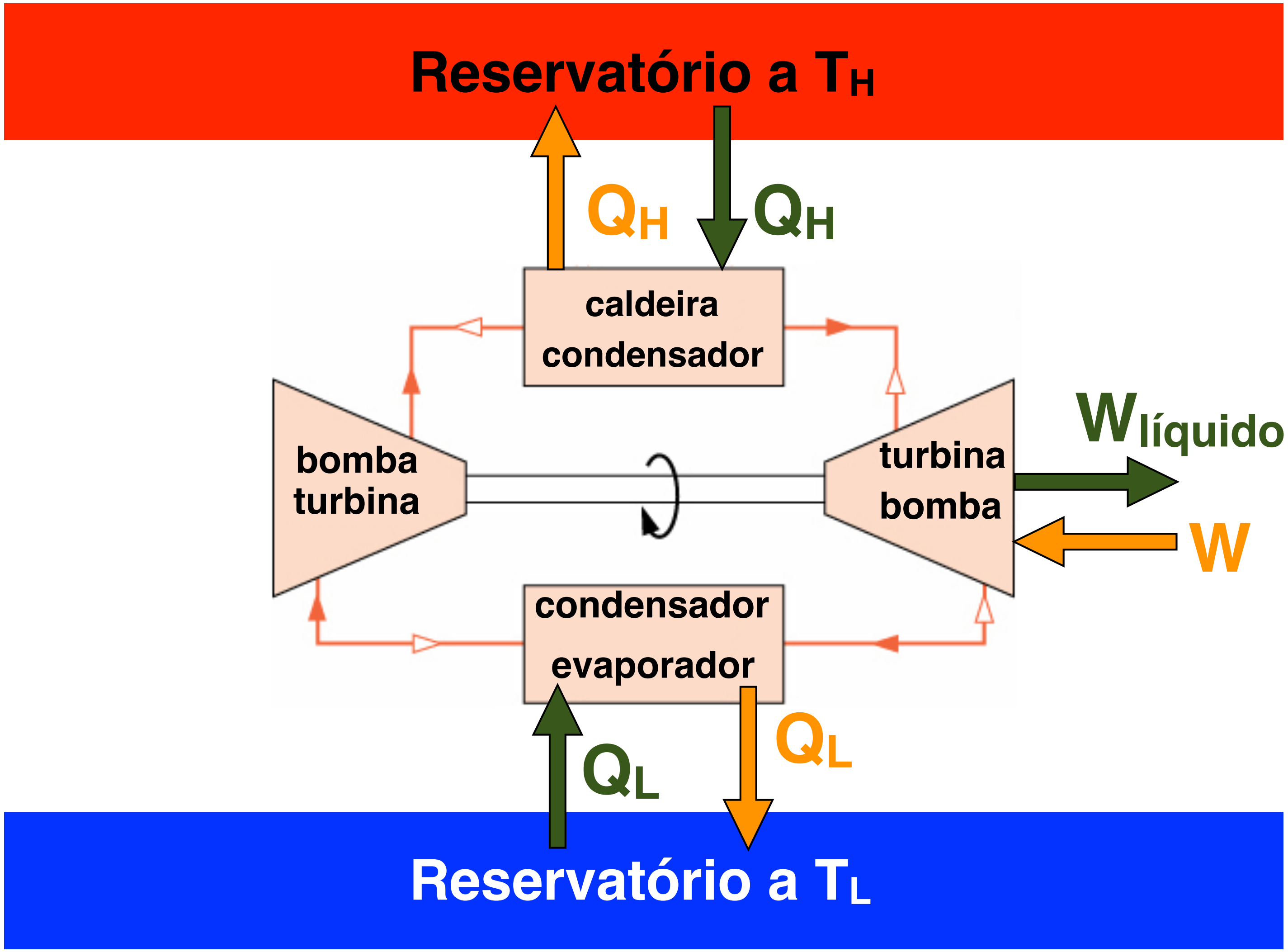
★Processo 1: processo reversível isotérmico no qual calor é transferido de ou para o reservatório a alta temperatura;

★Processo 2: processo adiabático reversível no qual a temperatura do fluido de trabalho decresce;

★Processo 3: processo reversível isotérmico no qual calor é transferido para ou do reservatório a baixa temperatura;

★Processo 4: processo adiabático reversível no qual a temperatura do fluido de trabalho aumenta.

Máquina de Carnot



Ciclo de Carnot: corolários

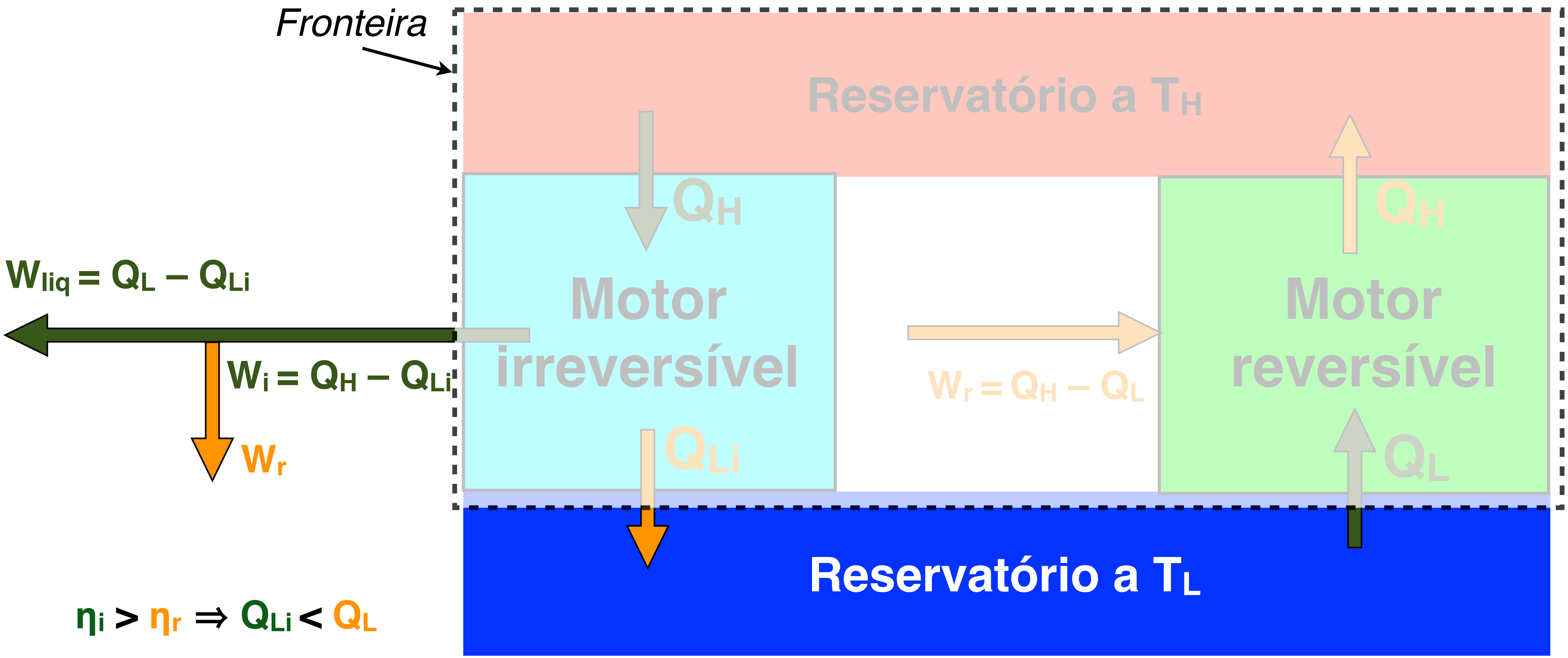
1º Corolário: é impossível construir motor que opere entre dois reservatórios térmicos dados e que seja mais eficiente que um motor térmico reversível operando entre os mesmos dois reservatórios.

2º Corolário: todos os motores reversíveis que operam entre dois reservatórios térmicos apresentam o mesmo rendimento.

A demonstração dos dois corolários pode ser feita de forma similar àquela demonstração da equivalência entre os dois enunciados da 2ª Lei.

Por exemplo, com referência ao primeiro corolário, admitimos que existe um motor mais eficiente que um reversível e mostramos que essa hipótese conduz a uma violação da 2ª Lei!

Ciclo de Carnot: corolários



$\eta_i > \eta_r \Rightarrow Q_{Li} < Q_L$

Viola enunciado de K-P!

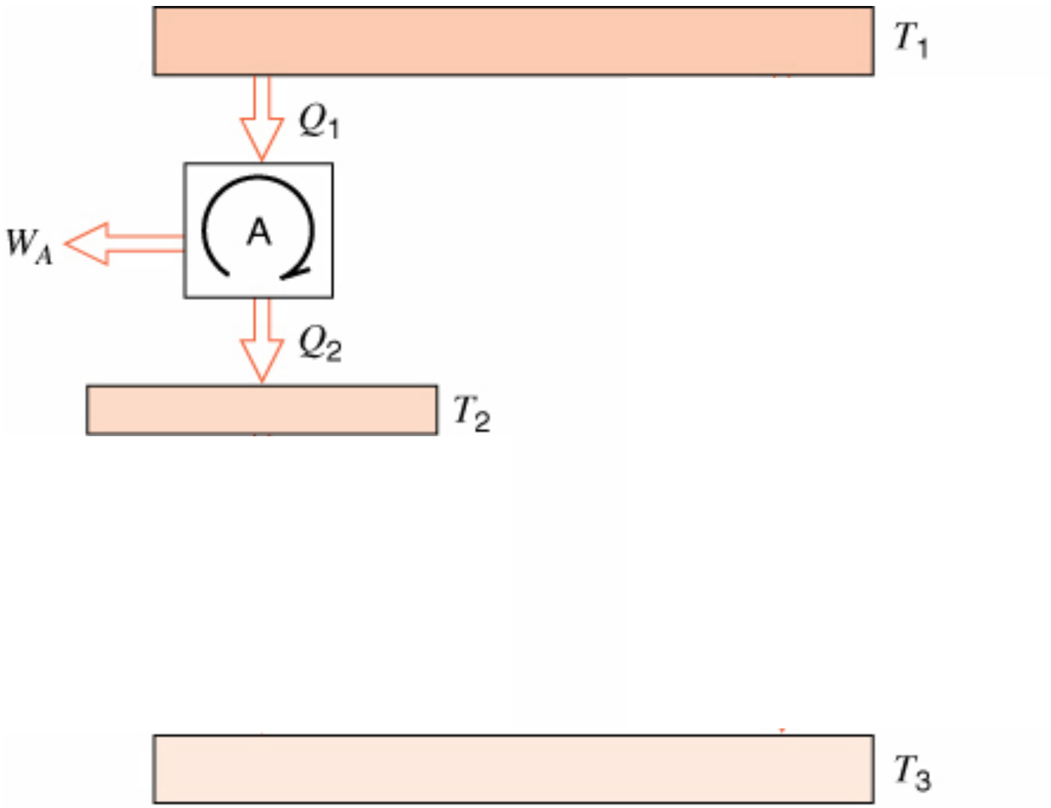
A demonstração do 2º corolário é análoga, basta substituir o motor irreversível por um outro reversível e repetir a mesma linha de raciocínio.

Será que podemos medir a temperatura de forma absoluta independente de uma substância termométrica?

A resposta é sim. Utilizaremos motores reversíveis para alcançar esse fim.

Para um motor térmico: $\eta_{térmica} = 1 - \dfrac{Q_L}{Q_H}$

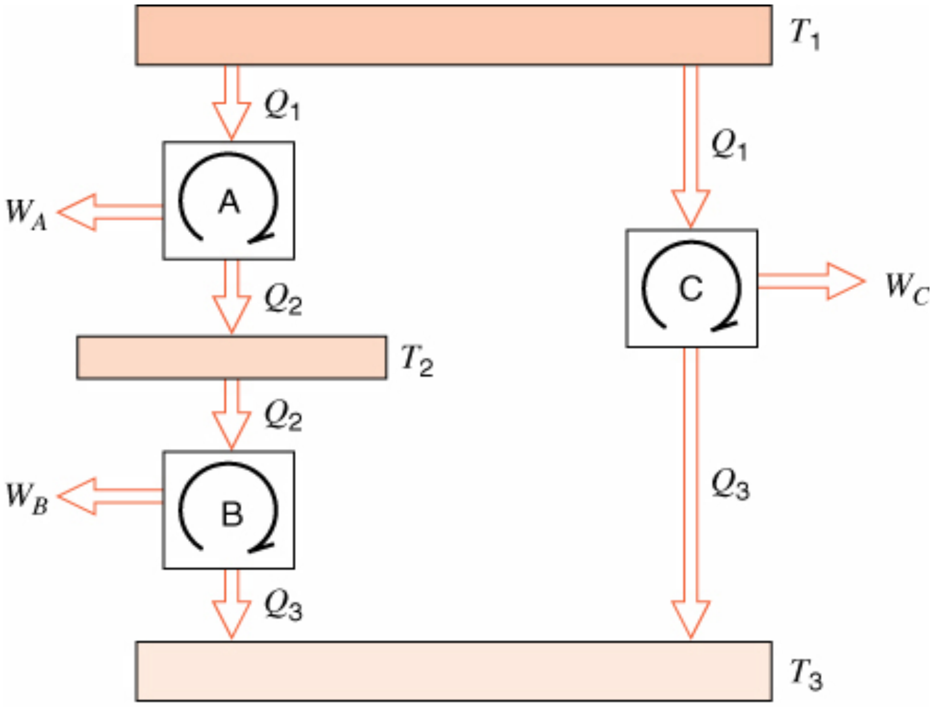
Observe a figura:



$$\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)_{rev} = f(T_1, T_2)$$

$$\left(\frac{Q_3}{Q_2}\right)_{rev} = f(T_2, T_3)$$

$$\left(\frac{Q_3}{Q_1}\right)_{rev} = f(T_1, T_3)$$



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

mas dever haver uma relação entre as temperaturas tal que:

$$f(T_2,T_1) = \frac{\Psi(T_2)}{\Psi(T_1)} \qquad f(T_3,T_2) = \frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_2)}$$

Assim: $$f(T_3,T_1) = \frac{\Psi(T_2)}{\Psi(T_1)}\frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_2)} = \frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_1)}$$

Kelvin escolheu: $$\frac{\Psi(T_3)}{\Psi(T_1)} = \frac{T_3}{T_1}$$

Sendo que T é a **escala termodinâmica de temperatura** que é igual à **escala dos gases ideais.**

Extra 1

Vendedores estão apresentando máquinas térmicas excepcionais para operar entre reservatórios térmicos a 100 ^oC e 200 ^oC, com características apresentadas na tabela. Verifique se elas podem existir, em caso negativo, justifique a causa indicando o enunciado que violam. Existe a necessidade de uma diferença mínima de temperatura de 10^oC para tornar real a transferência de calor entre a máquina e a fonte.

Solução:

– Para que a operação seja possível nas condições especificadas é preciso que não haja violação da 1ª Lei ou da 2ª Lei. Basta que haja violação de apenas uma delas para que possamos dizer que é impossível!

Exercícios

Tipo	Q_H	Q_L	W	Possível?	Por que não?
Bomba de calor	100	76	24		
Motor	100	16	74		
Refrigerador	100	0	100		
Motor	100	85	15		
Motor	100	0	100		
Refrigerador	100	78	22		
Motor	100	100	0		
Motor	100	75	25		
Refrigerador	100	100	0		
Bomba de Calor	100	0	100		

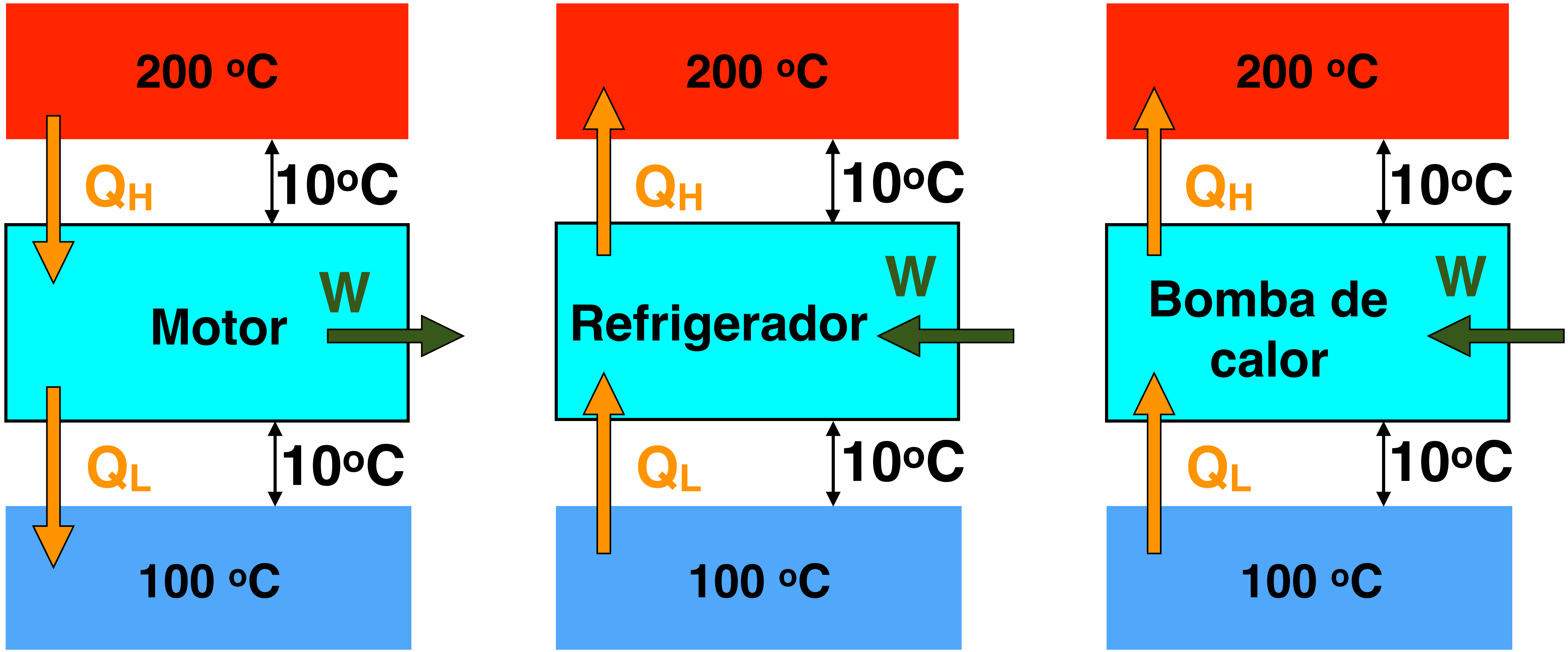
Exercícios

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

1ª Lei:

Tipo	Q_H	Q_L	W	Possível?	Por que não?
Bomba de calor	100	76	24		
Motor	100	16	74	**Não**	**Viola a 1ª Lei!**
Refrigerador	100	0	100		
Motor	100	85	15		
Motor	100	0	100		
Refrigerador	100	78	22		
Motor	100	100	0		
Motor	100	75	25		
Refrigerador	100	100	0		
Bomba de Calor	100	0	100		

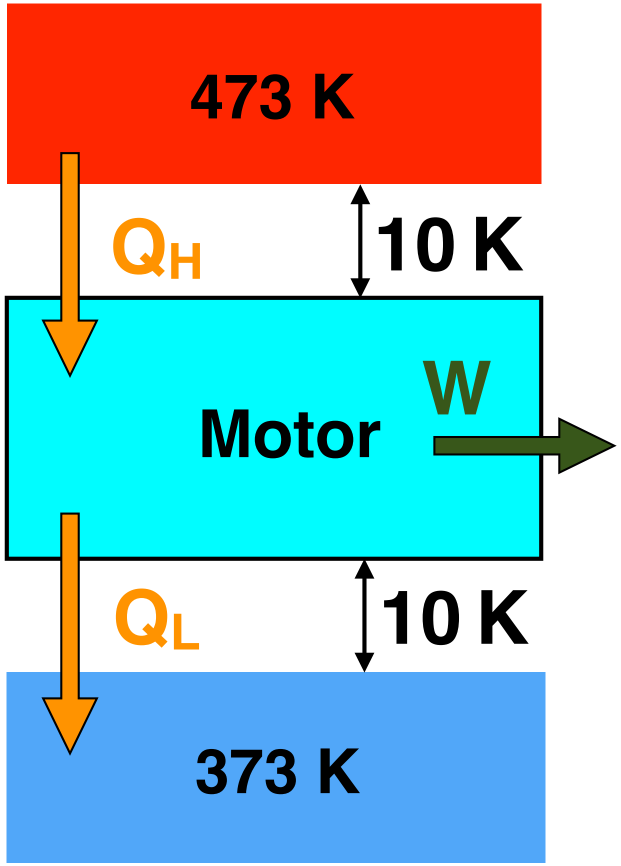
Exercícios



$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \qquad \beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} \qquad \beta' = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}$$

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \qquad \beta_{rev} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \qquad \beta'_{rev} = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

Exercícios



$$\eta \leqslant \eta_{rev}$$

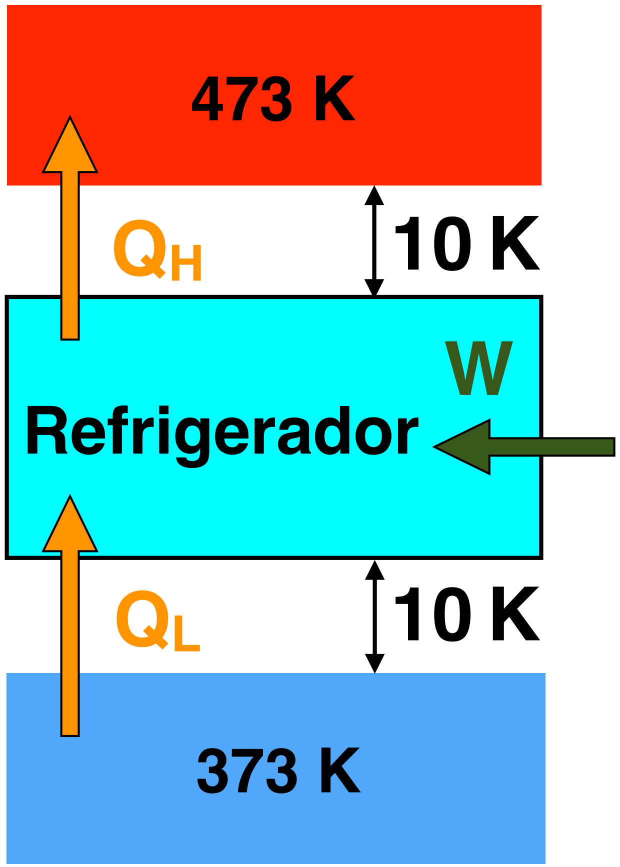
$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{383}{463} = 0{,}173$$

$$2^a \text{ Lei:} \quad \eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Tipo	Q_H	Q_L	W	η	Possível?
Bomba de calor	100	76	24		
Motor	100	16	74	0,74	Não
Refrigerador	100	0	100		
Motor	100	85	15	0,15	Sim
Motor	100	0	100	1	Não, K-P
Refrigerador	100	78	22		
Motor	100	100	0	0	Sim
Motor	100	75	25	0,25	Não
Refrigerador	100	100	0		
Bomba de Calor	100	0	100		

Exercícios



$$2^a \text{ Lei: } \quad \beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

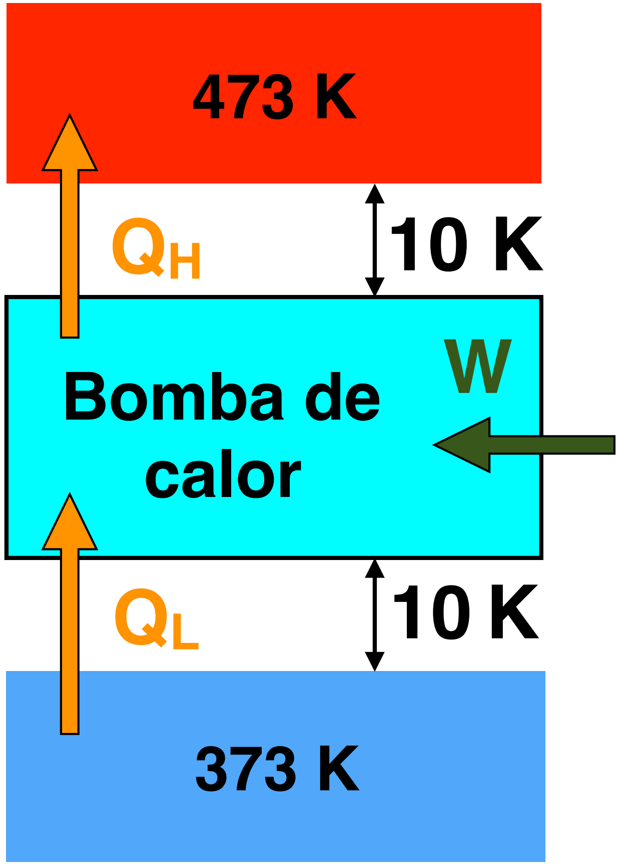
Tipo	Q_H	Q_L	W	β	Possível?
Bomba de calor	100	76	24		
Motor	100	16	74		
Refrigerador	100	0	100	0	Sim
Motor	100	85	15		
Motor	100	0	100		
Refrigerador	100	78	22	3,55	Não
Motor	100	100	0		
Motor	100	75	25		
Refrigerador	100	100	0		Não, Clausius
Bomba de Calor	100	0	100		

$$\beta \leqslant \beta_{rev}$$

$$\beta_{rev} = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{363}{483 - 363}$$

$$\beta_{rev} = 3{,}03$$

Exercícios



2ª Lei: $\beta' = \dfrac{Q_H}{Q_H - Q_L}$

$\beta' \leqslant \beta'_{rev}$

$$\beta_{rev} = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{483}{483 - 363}$$

$\beta'_{rev} = 4{,}03$

Tipo	Q_H	Q_L	W	β	Possível?
Bomba de calor	100	76	24	4,17	Não
Motor	100	16	74		
Refrigerador	100	0	100		
Motor	100	85	15		
Motor	100	0	100		
Refrigerador	100	78	22		
Motor	100	100	0		
Motor	100	75	25		
Refrigerador	100	100	0		
Bomba de Calor	100	0	100	1	Sim

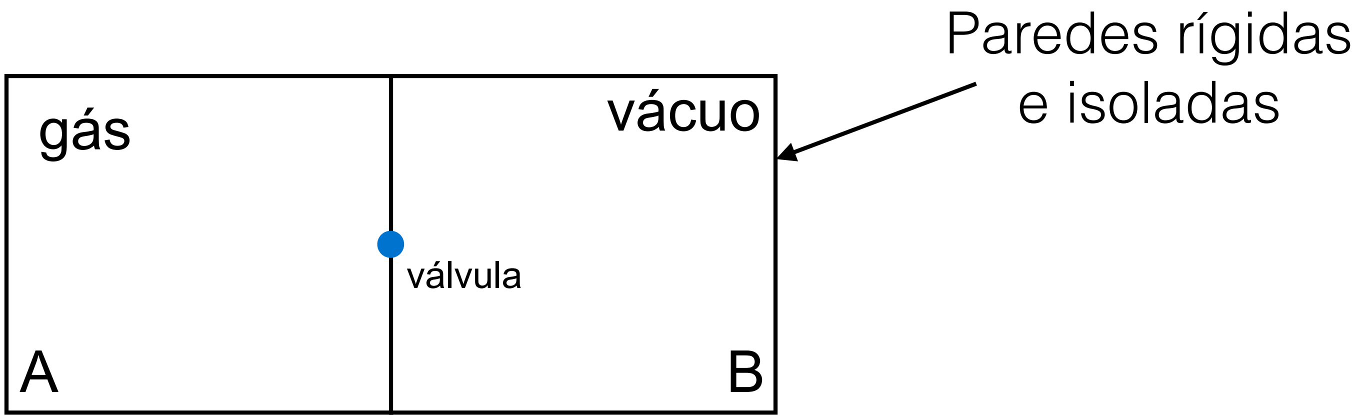
Exercícios

1ª Lei:

Tipo	Q_H	Q_L	W	Possível?	Por que não?
Bomba de calor	100	76	24	**Não**	**Viola a 2ª Lei!**
Motor	100	16	74	**Não**	**Viola a 1ª Lei!**
Refrigerador	100	0	100	**Sim**	
Motor	100	85	15	**Sim**	
Motor	100	0	100	**Não**	**Viola a 2ª Lei, Kelvin-Planck**
Refrigerador	100	78	22	**Não**	**Viola a 2ª Lei!**
Motor	100	100	0	**Sim**	
Motor	100	75	25	**Não**	**Viola a 2ª Lei!**
Refrigerador	100	100	0	**Não**	**Viola a 2ª Lei, Clausius**
Bomba de Calor	100	0	100	**Sim**	

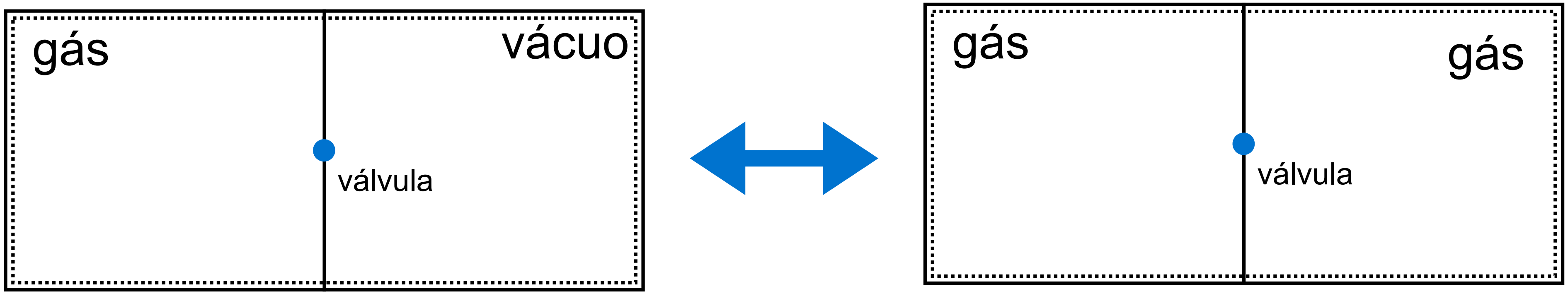
Extra 2

Um tanque rígido isolado é dividido pela metade por uma divisória. De um lado da divisória está um gás. O outro lado está inicialmente em vácuo. Uma válvula na divisória é aberta e o gás se expande preenchendo todo o volume. Usando o enunciado de Kelvin-Planck, demonstre que este processo é irreversível.



Exercícios

Análise:



Hipóteses:

– Estados iniciais e finais são estados de equilíbrio;
– Não há variações de energia cinética e potencial.

1ª Lei:

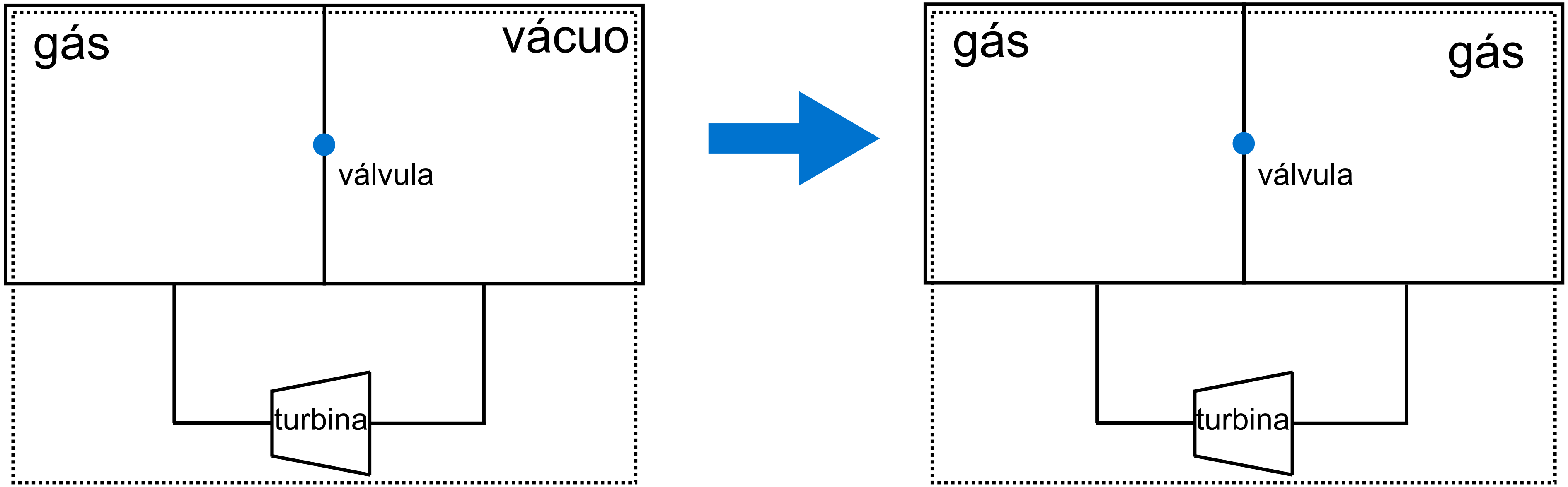
$$\Delta U = Q - W \quad \Rightarrow \Delta U = 0$$

Análise:

Vamos assumir que o processo seja reversível; isto é, todo o gás em B mova-se espontaneamente para A.

– Vamos construir um ciclo termodinâmico composto por 3 processos.

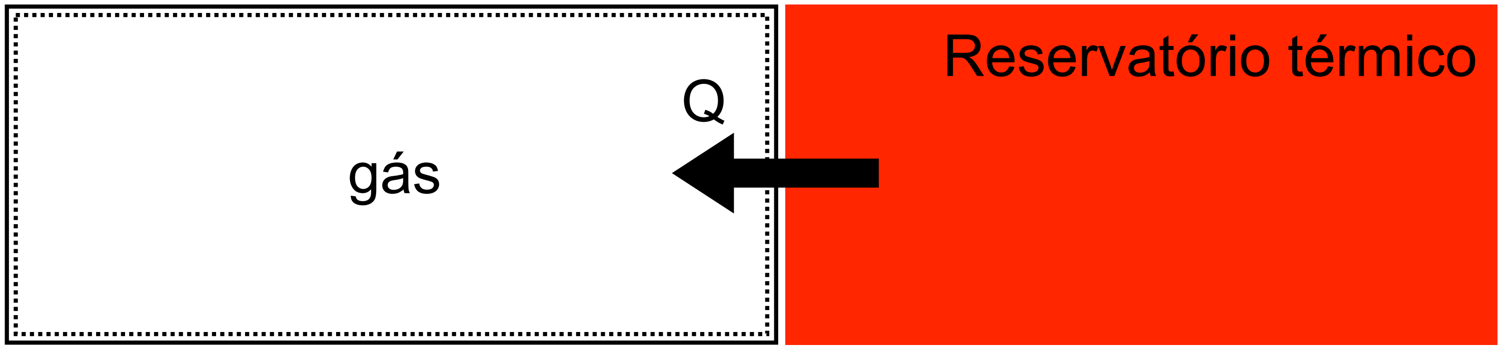
1 - 2: Expansão de parte do gás através de uma turbina;



1ª Lei: $U_2 - U_1 = -W \Rightarrow U_2 < U_1$

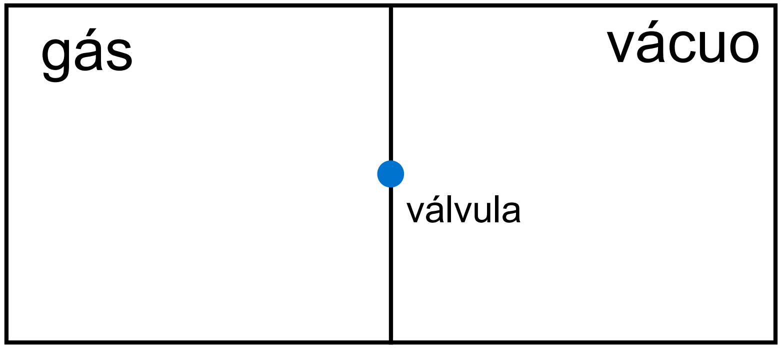
Exercícios

2 - 3: Remoção de parte do isolante e transferência de calor até que a energia interna do gás retorne ao valor inicial;



1ª Lei: $U_3 - U_2 = Q \Rightarrow U_3 = U_1$

3 - 4: Evocamos a suposta irreversibilidade do sistema de forma que o gás retorne ao estado inicial



Observamos que o resultado líquido do ciclo foi a realização de trabalho e a transferência de calor com um único reservatório térmico, o que viola o enunciado de Kelvin - Planck.

Como os processos 1-2 e 2-3 são possíveis, concluímos que o processo 3-4 é impossível. Logo, o processo original é irreversível.

Extra 3

Demonstre que a *escala de temperatura de gás* é idêntica à *escala de temperatura de Kelvin*.

Hipóteses:

1) O sistema é um gás em um conjunto cilindro-pistão;

2) O gás comporta-se como perfeito, sendo T a temperatura na escala do gás;

3) O sistema percorre um ciclo reversível composto por quatro processos – 1-2 isotérmico a T_H, 2-3 adiabático, 3-4 isotérmico a T_L e 4-1 adiabático;

4) Variações de energia cinética e potencial ausentes.

Exercícios

1ª lei para o sistema na forma diferencial:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$\Rightarrow m du = \delta Q - \delta W$$

$$\Rightarrow du = \delta q - p dv \qquad \Rightarrow c_v dT = \delta q - \frac{RT}{v} dv$$

$$\boxed{c_v dT = \delta q - RT\, d \ln v}$$

Exercícios

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

1ª lei para o sistema na forma diferencial: $\boxed{c_v dT = \delta q - RT\, d\ln v}$

Processo 1-2 (isotérmico): $\cancel{c_v dT} = \delta q_H - RT_H\, d\ln v \quad \Rightarrow \delta q_H = RT_H\, d\ln v$

$$\Rightarrow q_H = RT_H \ln\frac{v_2}{v_1} \quad \textbf{(1)}$$

Process 2-3 (adiabático): $c_v dT = \cancel{\delta q} - RT\, d\ln v \quad \Rightarrow c_v \frac{dT}{T} = -R\, d\ln v$

$$\Rightarrow \int_{T_H}^{T_L} c_v \frac{dT}{T} = -R\ln\frac{v_3}{v_2} \quad \textbf{(2)}$$

Exercícios

1ª lei para o sistema na forma diferencial: $\boxed{c_v dT = \delta q - RT\, d\ln v}$

Processo 3-4 (isotérmico): $\cancel{c_v dT} = \delta q_L - RT_L\, d\ln v \quad \Rightarrow \delta q_L = RT_L\, d\ln v$

$$\Rightarrow q_L = RT_L \ln\frac{v_4}{v_3} \qquad \textbf{(3)}$$

Process 4-1 (adiabático): $c_v dT = \cancel{\delta q} - RT\, d\ln v \quad \Rightarrow c_v \dfrac{dT}{T} = -R\, d\ln v$

$$\Rightarrow \int_{T_L}^{T_H} c_v \frac{dT}{T} = -R\ln\frac{v_1}{v_4} \qquad \textbf{(4)}$$

Exercícios

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Obtivemos:

$$q_H = RT_H \ln\frac{v_2}{v_1} \qquad \textbf{(1)}$$

$$\int_{T_H}^{T_L} c_v \frac{dT}{T} = -R\ln\frac{v_3}{v_2} \qquad \textbf{(2)}$$

$$q_L = -RT_L \ln\frac{v_4}{v_3} \qquad \textbf{(3)}$$

$$\int_{T_L}^{T_H} c_v \frac{dT}{T} = -R\ln\frac{v_1}{v_4} \qquad \textbf{(4)}$$

De (2) e (4):

$$\ln\frac{v_3}{v_2} = -\ln\frac{v_1}{v_4} \Rightarrow \ln\frac{v_3}{v_2} = \ln\frac{v_4}{v_1} \quad \Rightarrow \frac{v_3}{v_4} = \frac{v_2}{v_1} \qquad \textbf{(5)}$$

De (1) e (3):

$$\frac{q_H}{T_H} = R\ln\frac{v_2}{v_1}$$

$$\frac{q_L}{T_L} = -R\ln\frac{v_4}{v_3}$$

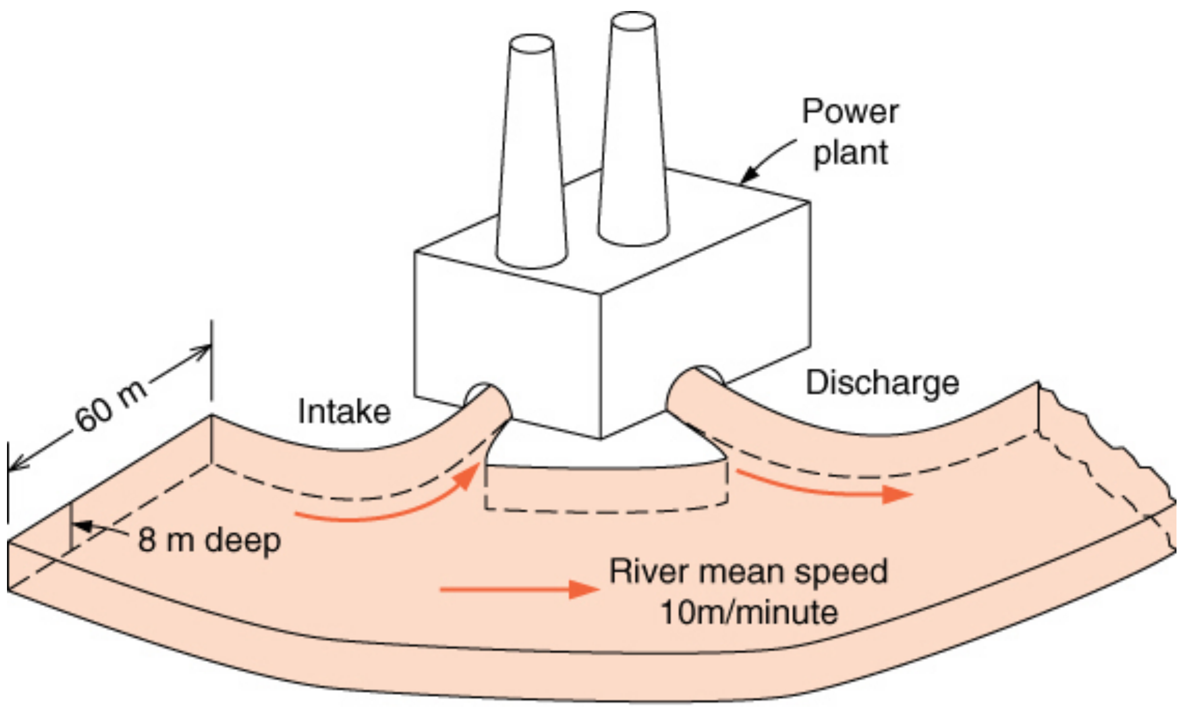
$$\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_L}{T_L} = R\left(\ln\frac{v_2}{v_1} + \ln\frac{v_4}{v_3}\right)$$

Combinando com (5):

$$\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_L}{T_L} = 0 \qquad \Rightarrow \frac{q_H}{q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

Ex. 7.67 – 7ª Ed.

Propõe-se construir uma central termoelétrica com potência de 1000 MW e utilizando vapor d'água como fluido de trabalho. Os condensadores devem ser resfriados com água de um rio. A temperatura máxima do vapor será de 550°C e a pressão no condensador de 10 kPa. Como consultor de engenharia você é solicitado a estimar o aumento de temperatura da água do rio. Qual é a sua estimativa.



Hipóteses:

- A planta opera em regime permanente;
- O ciclo a vapor é reversível;
- O sistema é o ciclo a vapor;
- O volume de controle é o rio, incluindo a entrada e saída de água para a planta;
- A água comporta-se como incompressível, com calor específico independente da temperatura e igual ao valor a 25 ^{o}C.

Solução:

$T_H = 550\ ^oC$ $\quad$ $T_H = 823\ K$

$T_L = T_{sat}\ @\ 10\ kPa = 45,81\ ^oC$ $\quad$ $T_L = 319\ K$

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \qquad \eta_{rev} = 1 - \frac{319}{823} = 0,612$$

Taxa com que calor rejeitado para o rio ($\dot{Q}_L$): $\quad \dot{Q}_L = \dot{Q}_H - \dot{W}$

$$\eta_{rev} = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_H} \rightarrow \dot{Q}_H = \frac{\dot{W}}{\eta_{rev}} \rightarrow \dot{Q}_L = (1/\eta_{rev} - 1)\dot{W}$$

$$\dot{Q}_L = 634\ MW$$

Exercícios

Vazão mássica do rio:

$$\dot{m} = \frac{VA}{v} = \frac{10 \cdot 8 \cdot 60}{0,001} = 4,8 \times 10^6 \, kg/min$$

$$\dot{m} = 80.000 \, kg/s$$

Aquecimento do rio:

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}_L}{\dot{m}c} = \frac{634 \times 10^6}{80.000 \cdot 4,184 \times 10^3}$$

$$\Delta T = 1,9\,^oC$$

Para um rendimento de 0,3 obteríamos: $\Delta T = 7\,^oC$