Termodinâmica II
(Enunciados da 2°Lei)

Natureza da 2° Lei da Termodinâmica

A experiência mostra que há um sentido definido para os processos espontâneos.

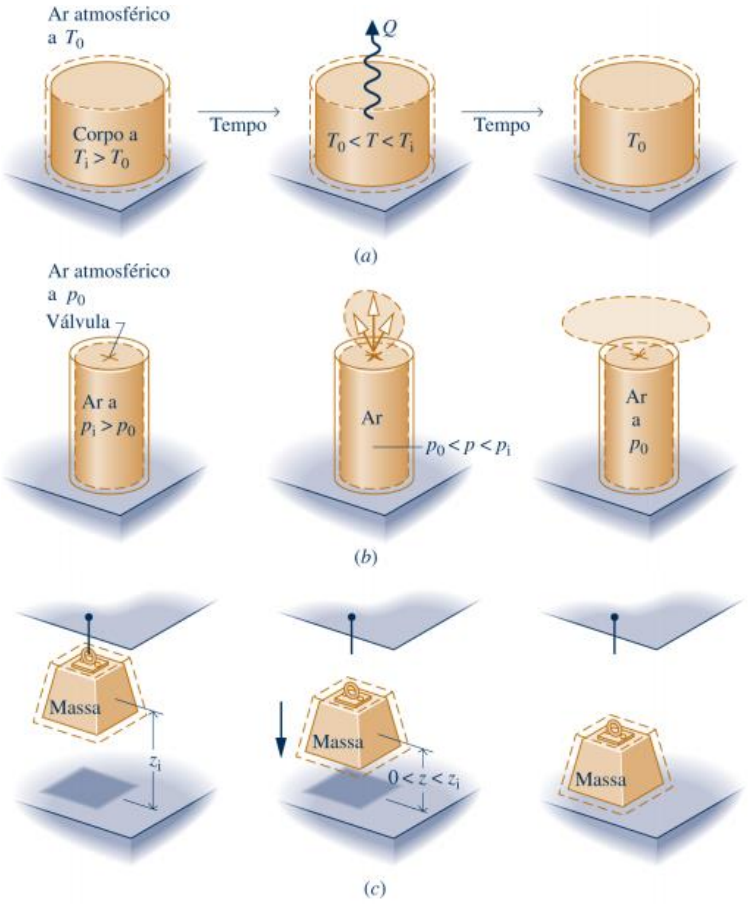


Fig. 5.1 Ilustrações de processos espontâneos e do alcance eventual do equilíbrio com as vizinhanças. (*a*) Transferência de calor espontânea. (*b*) Expansão espontânea. (*c*) Massa em queda.

Nos casos demonstrados, a condição inicial não pode ser restabelecida por meio de um processo espontâneo. Ou seja, nem todo processo consistente com o princípio da conservação de energia ocorrer.

O cumprimento da 1ª lei (balanço de energia) não garante que o processo pode ocorrer, ou qual o sentido preferencial desse processo → processos têm direção espontânea! A direção aponta para o equilíbrio!

De um modo geral, a 2ª lei afirma que energia tem qualidade → processos ocorrem espontâneamente sempre na direção de reduzir a qualidade da energia!

Aspectos e oportunidades da 2° Lei

- Em vez de permitir que o corpo resfrie espontâneamente, a energia que flui através da transferência de calor pode ser aproveitada em um ciclo de potência e desenvolver trabalho.

- O ar que se expande na segunda figura, pode ser conduzido através de uma turbina e gerar trabalho.

- O peso da terceira figura pode ser aproveitado de maneira a girar uma roda ou levantar outro peso.

As aplicações da 2° Lei sugerem:

- Prever o sentido dos processos

- Estabelecer condições para o equilíbrio

- Determinar o melhor desempenho teórico de ciclos, motores e outros dispositivos.

- Avaliar quantitativamente os fatores que impedem o alcance do melhor nível de desempenho teórico.

Outras utilizações da segunda lei incluem:

- definir uma escala de temperatura independente das propriedades de qualquer substância termométrica.

- desenvolver meios para avaliar propriedades como u e h em termos de propriedades que são mais fáceis de obter experimentalmente.

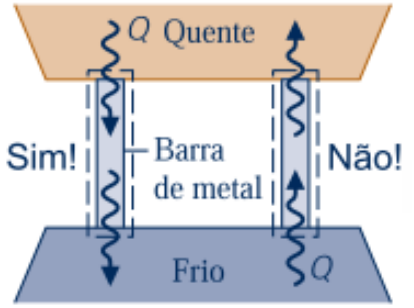
Enunciados de 2° Lei

→ *Enunciado de Clausius*:

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

Quando ocorre transferência de energia de um corpo mais frio para um corpo mais quente ocorre, deve haver outros efeitos

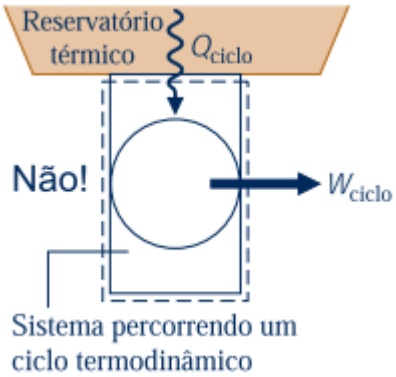
dentro do sistema, na sua vizinhança ou em ambos. (ciclo de refrigeração ou bomba de calor)



→ *Enunciado de Kelvin Planck:*

"Nenhum processo é possível cujo único resultado seja a completa conversão de calor em trabalho"

$$W_{ciclo} \leq 0 \ (reservatório\ único)$$

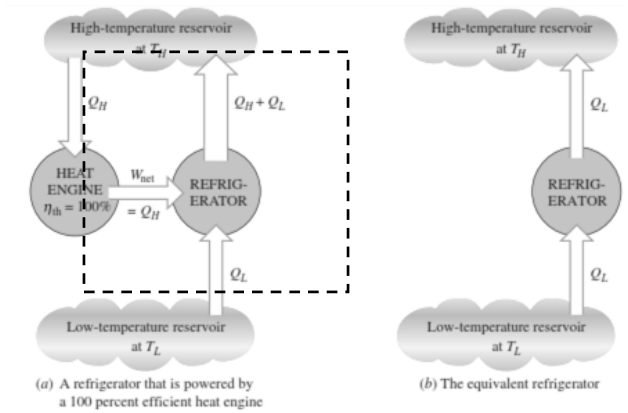


- Reservatório Térmico: é um tipo especial de sistema que sempre permanece à temperatura constante mesmo que seja adicionada ou removida energia através de transferência de calor.

<u>Equivalência dos Enunciados</u>

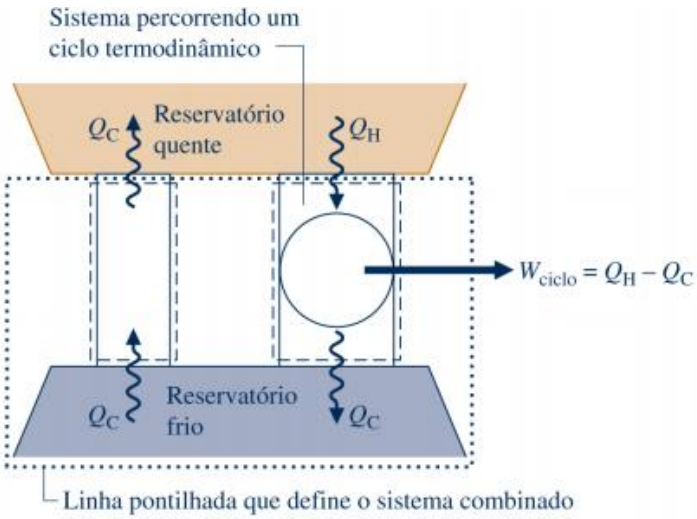
Prova por negação: violação de um enunciado implica na violação do outro!

- Viola Kelvin $\Rightarrow$ viola Clausius



$Q_H+Q_L=Q_H+Q_L$ (Viola Kelvin $Q_H\neq100\%$) $\Rightarrow$ $Q_L=Q_L$ (Viola Clausius $Q_L\neq Q_L$)

- Viola Clausius $\Rightarrow$ viola Kelvin



$Q_L=Q_L$ (Viola Clausius $Q_L\neq Q_L$) $\Rightarrow$ $Q_H+Q_L=Q_H+Q_L$ (Viola Kelvin $Q_H\neq100\%$ ou Q_H-Q_L)

(Processos Reversíveis e Irreversíveis)

<u>Natureza da 2° Lei da Termodinâmica</u>

Um dos usos mais importantes da segunda lei da termodinâmica em engenharia é a determinação do melhor

desempenho teórico dos sistemas, e assim prever o potêncial de melhoria de um sistema real.

Um processo é dito irreversível, se o sistema e todas as partes que compõem sua vizinhança não puderem ser restabelecidos exatamente aos seus respectivos estados iniciais após o processo ter ocorrido.

Um processo é reversível se tanto o sistema quanto sua vizinhança puderem retornar aos seus estados iniciais.

A segunda lei pode ser usada para determinar se tanto o sistema quanto a vizinhança podem retornar aos seus estados iniciais após um processo ter ocorrido. A segunda lei pode ser usada para determinar se um dado processo é reversível ou irreversível.

Os processos que envolvem outros tipos de eventos espontâneos, como a expansão não resistida de um gás ou líquido, são também irreversíveis. Atrito, resistência elétrica, histerese e deformação inelástica são exemplos de efeitos adicionais cuja presença durante um processo torna-o irreversível.

Em resumo, processos irreversíveis normalmente incluem uma ou mais das seguintes irreversibilidades:

1. Transferência de calor através de uma diferença finita de temperatura;

2. Expansão não resistida de um gás ou líquido até uma pressão mais baixa;

3. Reação química espontânea;

4. Mistura espontânea de matéria em estados ou composições diferentes;

5. Atrito – atrito de rolamento, bem como atrito no escoamento de fluidos;

6. Fluxo de corrente elétrica através de uma resistência;

7. Magnetização ou polarização com histerese;

8. Deformação inelástica.

Essa lista sugere que todos os processos reais são irreversíveis.

Para muitas análises é conveniente dividir as irreversibilidades presentes em duas classes, dentro do sistema, e na vizinhança.

- As irreversibilidades internas são aquelas que ocorrem dentro do sistema.

- As irreversibilidades externas são aquelas que ocorrem na vizinhança, frequentemente na vizinhança imediata.

Como essa diferença depende apenas da localização da fronteira, existem algumas arbitrariedades na classificação, uma vez que estendendo-se a fronteira de modo a levar em conta parte da vizinhança todas as irreversibilidades tornam-se "internas". Contudo, como mostrado nos desenvolvimentos posteriores, essa diferença entre irreversibilidades é frequentemente útil.

Embora a melhora do desempenho termodinâmico possa vir acompanhada da redução de irreversibilidades, os passos tomados nesse sentido são restringidos por vários fatores práticos frequentemente relacionados a custos. Exemplo:

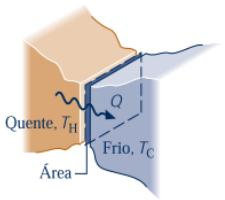


Figura no Slide

Considere dois corpos com uma diferença de temperatura ΔT entre eles, sendo ΔT uma fonte de irreversibilidade. Pode-se esperar que a importância dessa irreversibilidade diminua conforme ΔT diminui, porém esse processo gera um passivo no tempo necessário para trocar uma determinada quantidade de calor, ou ainda no aumento da área de troca térmica, o que infligi maiores custos em ambos os casos. $q = \frac{E}{t} = hA(\Delta T)$

Demonstrando a irreversibilidade:

Vamos utilizar o enunciado de Kelvin-Planck e o seguinte procedimento para demonstrar a irreversibilidade.

Análise de processo:

(1) Admita que há uma maneira de retornar o sistema e a vizinhança aos seus respectivos estados iniciais.

(2) Mostre que, como consequência dessa hipótese, é possível imaginar um ciclo que viola o enunciado de Kelvin–Planck – ou seja, um ciclo que produz trabalho enquanto interage termicamente com um único reservatório.

Uma vez que a existência desse ciclo é negada pelo enunciado de Kelvin–Planck, a hipótese deve estar errada, e segue-se que o processo é irreversível.

Ver exemplo aplicado na análise do atrito (slides)

Processos Reversíveis:

Um processo de um sistema é *reversível* se o sistema e todas as partes que compõem a sua vizinhança podem ser exatamente restituídos aos seus respectivos estados iniciais após o processo ter ocorrido. Deve ficar claro que processos reversíveis são puramente hipotéticos. Obviamente, nenhum processo que envolva transferência de calor espontânea através de uma diferença finita de temperatura, uma expansão não resistida de um gás ou liquido, atrito ou qualquer das irreversibilidades listadas anteriormente pode ser reversível.

Em suma um processo reversível é aquele que é executado de *forma perfeita,* e todos os *processos reais são irreversíveis*.

Processos internamente Reversíveis:

Um processo reversível é aquele no qual não existem irreversibilidades dentro do sistema ou de suas vizinhanças. Um

processo internamente reversível é aquele no qual não há irreversibilidades dentro do sistema. Contudo, as irreversibilidades podem estar localizadas na vizinhança.

(Corolários: 2° Lei para Ciclos Termodinâmicos)

Corolários: 2° Lei para Ciclos Termodinâmicos

O enunciado de Kelvin–Planck da segunda lei não está limitado ao caso da transferência de calor com um único reservatório ou mesmo com quaisquer reservatórios. Vamos agora considerar sistemas que percorrem ciclos com dois reservatórios térmicos sob o ponto de vista da segunda lei, fornecendo resultados com importantes aplicações. Essa discussão permite abordar casos gerais – ou seja, o que a segunda lei diz sobre qualquer ciclo termodinâmico sem levar em conta a natureza do corpo ou corpos com os quais a energia é trocada por meio de transferência de calor.

Revisão de Ciclos: VER SLIDES

Aspectos de 2° Lei de Ciclos de Potência

Uma limitação significativa no desempenho de sistemas percorrendo ciclos de potência pode ser mostrada utilizando- se o enunciado de Kelvin–Planck da segunda lei. Considere a Fig.

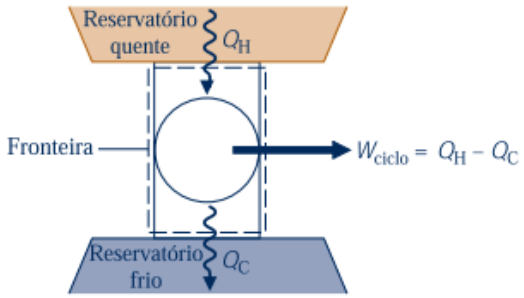


Fig. 5.5 Sistema percorrendo um ciclo de potência enquanto troca energia por transferência de calor com dois reservatórios.

a qual mostra um sistema que executa um ciclo enquanto se comunica termicamente com dois reservatórios térmicos, um reservatório quente e um

reservatório frio, e desenvolve o trabalho líquido W_{ciclo}. A eficiência térmica do ciclo é:

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{H}}} = 1 - \frac{Q_{\text{C}}}{Q_{\text{H}}}$$

Se o valor de Q_C fosse zero, o sistema retiraria energia Q_H do reservatório quente e produziria uma quantidade de trabalho igual, enquanto percorresse um ciclo. A eficiência térmica do ciclo corresponderia à unidade (100%). Porém, esse método de operação viola o enunciado de Kelvin–Planck e, portanto, não é permitido.

Segue-se que para qualquer sistema executando um ciclo de potência enquanto opera entre dois reservatórios somente uma parcela da transferência de calor Q_H pode ser obtida como trabalho, e a remanescente, Q_C, tem que ser descarregada por transferência de calor para o reservatório frio. Isto é, a eficiência térmica têm que ser menor do que 100%.

<u>- Corolários da 2° Lei para ciclo de potência</u>

1. A eficiência térmica de um ciclo de potência irreversível é sempre menor do que a eficiência térmica de um ciclo de potência reversível, quando cada um opera entre os mesmos dois reservatórios térmicos.

2. Todos os ciclos de potência reversíveis operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos têm a mesma eficiência térmica.

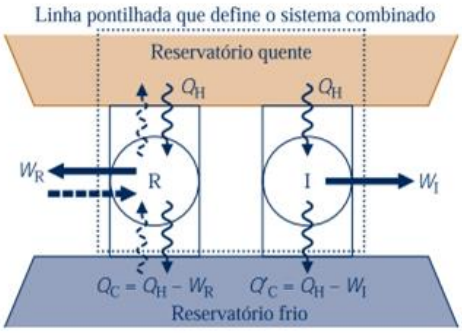
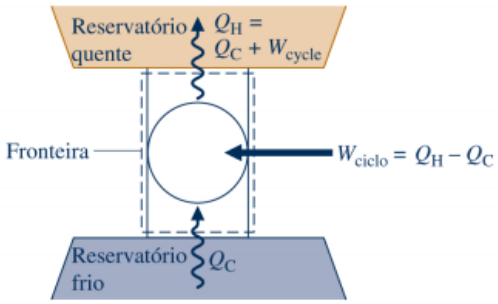


Fig. 5.6 Desenho para demonstrar que um ciclo reversível R é mais eficiente do que um ciclo irreversível I quando ambos operam entre os mesmos dois reservatórios.

<u>Aspectos de 2° Lei de Ciclos de Refrigeração e bomba de Calor</u>

A segunda lei da termodinâmica coloca limites no desempenho de ciclos de refrigeração e bombas de calor da mesma maneira que o faz para ciclos de potência. Considere a Fig.



$$\beta = \frac{Q_C}{W_{ciclo}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{Q_H}{W_{ciclo}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C}$$

Conforme o fornecimento líquido de trabalho W_{ciclo} para o ciclo tende a zero, os coeficientes de desempenho aproximam-se de um valor infinito. Se W_{ciclo} fosse identicamente nulo, o sistema retiraria a energia Q_C do reservatório frio e forneceria a energia Q_C ao reservatório quente, enquanto percorresse um ciclo. Entretanto, esse método de operação viola o enunciado de Clausius da segunda lei e, portanto, não é permitido. Em suma, os coeficientes de desempenho β e γ têm que ter invariavelmente um valor finito.

<u>- Corolários da 2° Lei para ciclos de Refrigeração e Bomba de Calor</u>

1. A eficiência térmica de um ciclo de refrigeração irreversível é sempre menor do que a eficiência térmica de um ciclo de refrigeração reversível, quando cada um opera entre os mesmos dois reservatórios térmicos.

2. Todos os ciclos de refrigeração reversíveis operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos têm a mesma eficiência térmica.