

A Segunda Lei da Termodinâmica

Princípios de Termodinâmica para Engenharia
Capítulo 5

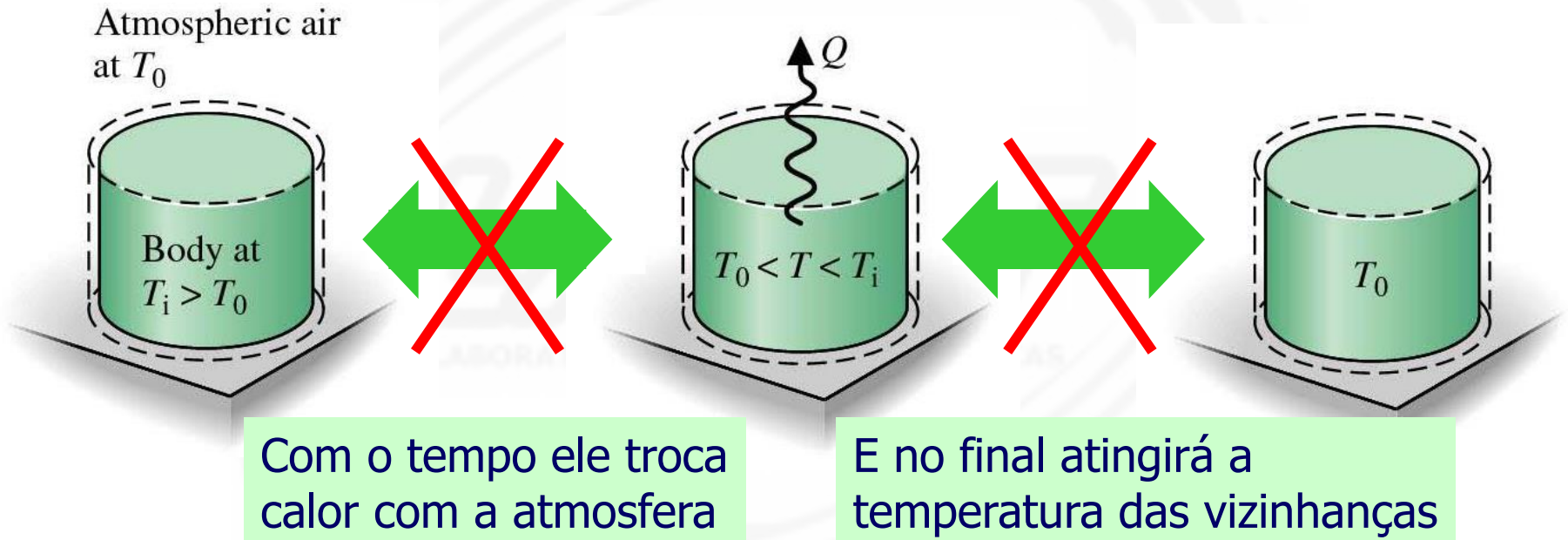
2º Semestre de 2011

UTFPR

- Como os princípios de conservação de massa e de energia **nem sempre são suficientes** para a análise de sistemas, faz-se necessário introduzir a **Segunda Lei da Termodinâmica**;
- Também serão apresentados alguns resultados (**Corolários**) da Segunda Lei.

Troca de calor espontânea

- Um objeto a uma temperatura elevada T_i é colocado em contato com o ar atmosférico à $T_0 < T_i$;



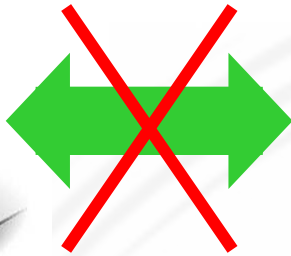
Apesar da **energia total** do sistema ser **conservada**, o processo **inverso** não ocorre **espontaneamente**

Expansão espontânea

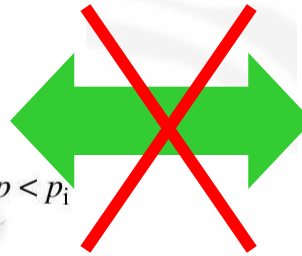
Atmospheric air
at p_0

Valve

Air at
 $p_i > p_0$



Air
 $p_0 < p < p_i$



Air at
 p_0

Massa em queda

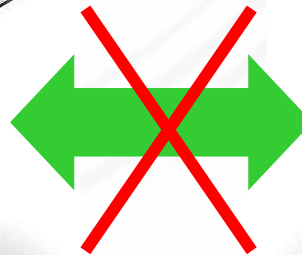
Mass

z_i



Mass

$0 < z < z_i$



Mass

- Nos exemplos anteriores percebe-se que a **lei da conservação é respeitada**, porém não é possível realizar **espontaneamente** os **processos inversos**, para isso seria necessário um **dispositivo auxiliar**;
- Quando se utiliza a Segunda Lei da Termodinâmica é possível determinar as **direções preferenciais** de um processo, assim como o **estado final do equilíbrio** de uma interação de energia.

- Quando existe um **desequilíbrio entre dois sistemas**, existe uma **oportunidade** de realizar trabalho enquanto eles **caminham** para o equilíbrio;
- Esse trabalho seria **perdido** caso fosse permitido que os sistemas chegassem ao equilíbrio de forma **descontrolada**;

- A segunda lei é capaz de avaliar qual o **máximo trabalho teórico** que seria possível de se obter de sistemas em desequilíbrio;
- E como **não existe** um **aproveitamento perfeito**, a Segunda Lei também torna possível a **avaliação** dos fatores de **perda** de oportunidades de realizar trabalho.

- Além de:
 - ▶ Prever a **direção** dos processos,
 - ▶ Estabelecer as condições de **equilíbrio**,
 - ▶ Determinar o **melhor** desempenho teórico de sistemas e
 - ▶ Avaliar fatores de **perda de oportunidades**,
- A Segunda Lei também é capaz de:
- Definir uma **escala** de temperatura **universal**,
- Avaliar propriedades em ensaios experimentais,
- Desenvolver conceitos de **economia** e **filosofia** e ser usada em muitas outras aplicações.

Definições da Segunda Lei

- O Estudo da Segunda Lei da Termodinâmica, formalmente, remonta às primeiras décadas do século XIX.
- Há várias definições (ou enunciados) da Segunda Lei. Todas elas são equivalentes.
- São baseadas em observações experimentais.
- Neste curso estaremos interessados em duas dessas definições (os **enunciado de Clausius e de Kelvin-Planck**).

Definições da Segunda Lei

- **Rudolph Julius Emmanuel Clausius** – Físico e Matemático alemão. Responsável por reformular as Leis da Termodinâmica (1850) e criar o termo **Entropia**.
- **Lord Kelvin (William Thomson)** – Físico Matemático e Engenheiro irlandês. Realizou estudos nas área de Termodinâmica e Eletromagnetismo.
- **Max Planck** – Físico Alemão. Um dos fundadores da teoria quântica. Nobel de Física em 1918.

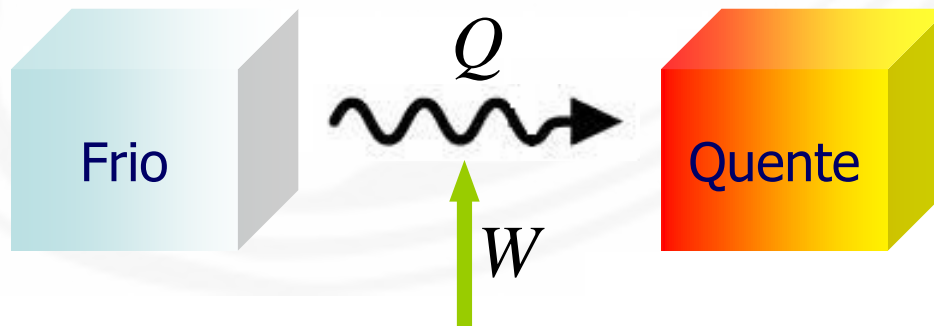
Enunciado de **Clausius** da Segunda Lei

- É **impossível** para qualquer sistema operar de maneira que o **único efeito** seja uma transferência de energia sob a forma de calor de um corpo **mais frio** para um corpo **mais quente**.



Analizando o enunciado de Clausius

- O enunciado de Clausius **não excluí** a possibilidade da transferência de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente (isso ocorre nos **refrigeradores**).
- Entretanto as palavras “**único efeito**” sugerem que isso **possa** ocorrer, desde que seja **fornecida energia (trabalho)** ao sistema.

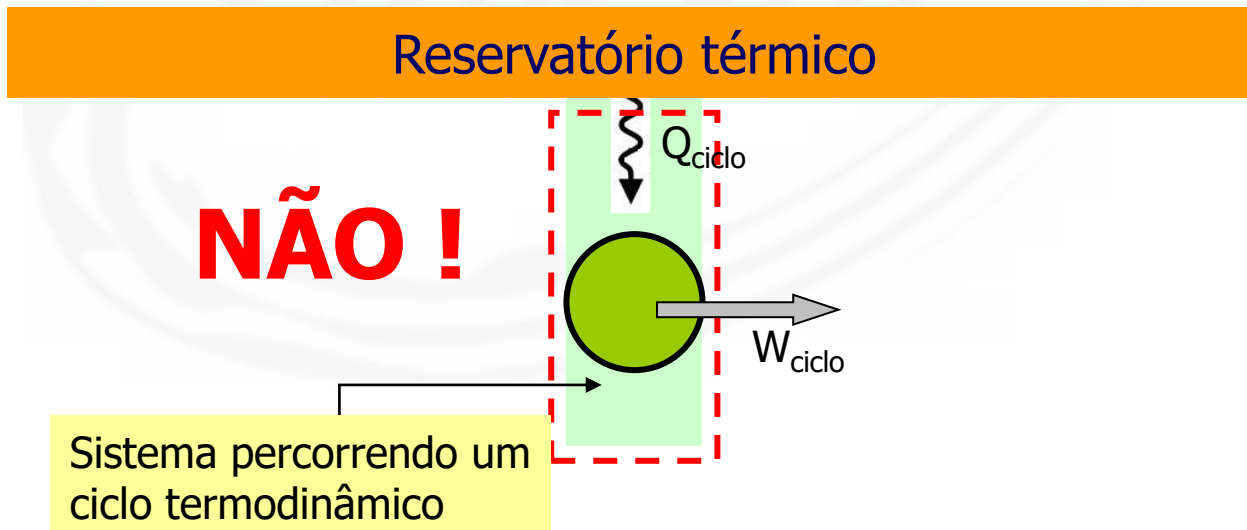


Conceito de Reservatório Térmico

- **Reservatório Térmico** → É um sistema **idealizado**, onde a **temperatura permanece constante** mesmo que energia, na forma de calor, seja **adicionada** ou **removida**;
- **Exemplos:** atmosfera terrestre, oceanos, lagos, substâncias mudando de fase, ...

Enunciado de **Kelvin-Plank** da Segunda Lei

- É **impossível** para qualquer sistema **operar em um ciclo termodinâmico** e fornecer uma quantidade **“líquida” de trabalho** para as suas vizinhanças, enquanto recebe energia, por **transferência de calor**, de um **único reservatório térmico**.



Explicando o enunciado de Kelvin-Plank

- Pela Primeira Lei:

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

- Pelo enunciado de Kelvin-Plank:

$$W_{ciclo} \leq 0$$

- Finalmente:

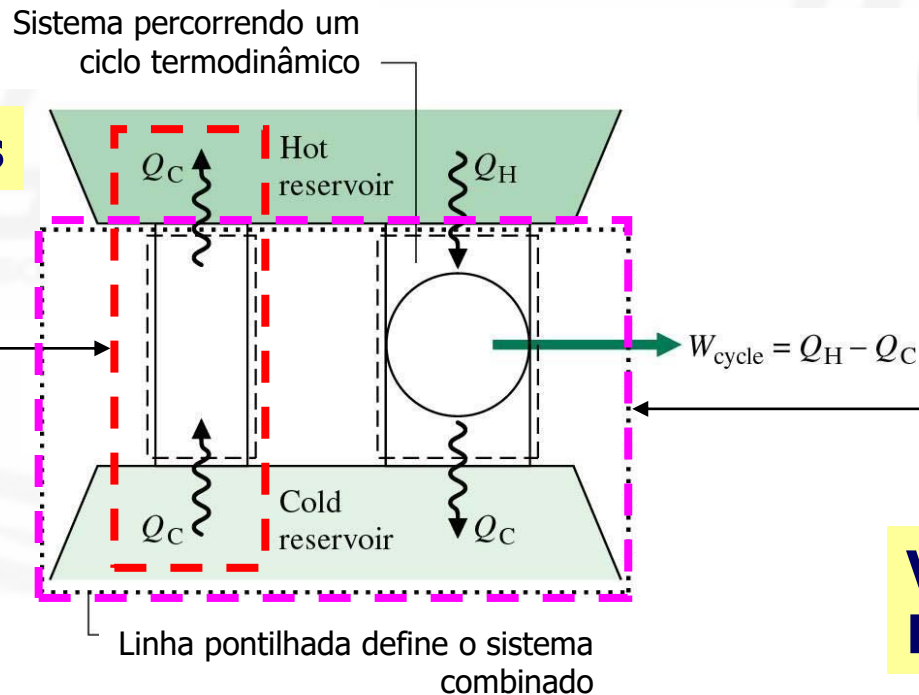
$$Q_{ciclo} \leq 0$$

Equivalência dos Enunciados

Um reservatório térmico quente, um reservatório térmico frio e dois sistemas

reservatórios. • A equivalência é demonstrada pelo fato de que quando se **viola um enunciado**, conseqüentemente o **outro** enunciado é

Violação de Clausius



Violação de Kelvin-Planck

Identificando Irreversibilidades

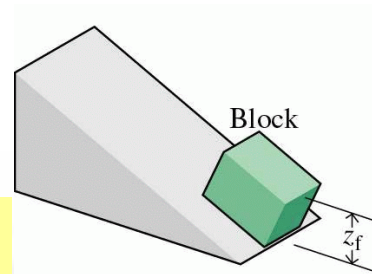
- Um processo é chamado **irreversível** se o sistema e todas as partes que compõem suas vizinhanças não puderem ser **restabelecidos** exatamente aos seus respectivos estados **iniciais** após a ocorrência do processo;
- Um processo é **reversível** se tanto o sistema quanto suas vizinhanças **puderem retornar** aos seus estados **iniciais**.

Tipos e exemplos de Irreversibilidades

- Irreversibilidades **internas** são aquelas que ocorrem **dentro** do sistema;
- Irreversibilidades **externas** são aquelas que ocorrem nas vizinhanças (**fora** do sistema);
- São **exemplos** de irreversibilidades:
 - Transferência de calor através de uma diferença de temperatura;
 - Expansões não resistidas;
 - Reações químicas espontâneas;
 - Misturas espontâneas;
 - Atrito;
 - Fluxo de corrente elétrica;
 - Magnetização ou polarização por histerese;
 - Deformação inelástica.

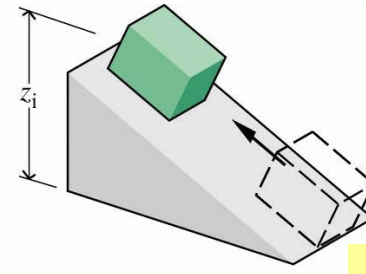
- Faz-se uso da seguinte **metodologia**:
 - Supõem-se que **há uma maneira** de retornar o sistema e suas vizinhanças a seus respectivos estados iniciais;
 - Mostra-se que, como consequência dessa hipótese, seria **possível imaginar** um sistema que **produzisse trabalho** enquanto nenhum outro efeito ocorresse, além de uma **transferência de calor** de um único reservatório térmico.

Demonstrando Irreversibilidade



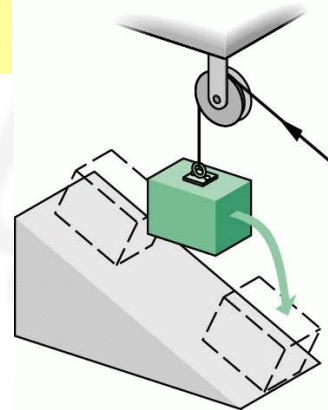
(a)

Processo original,
bloco escorregando
com atrito



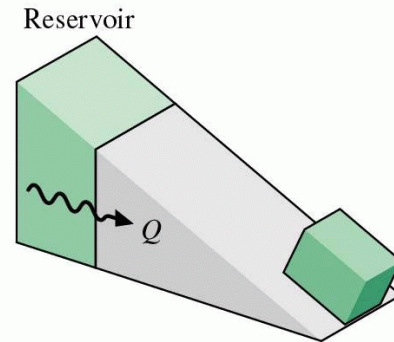
(b)

Processo 1, bloco
retornar espontaneamente



(c)

Processo 2, usando
cabo-polia



(d)

Processo 3, usando
reservatório térmico

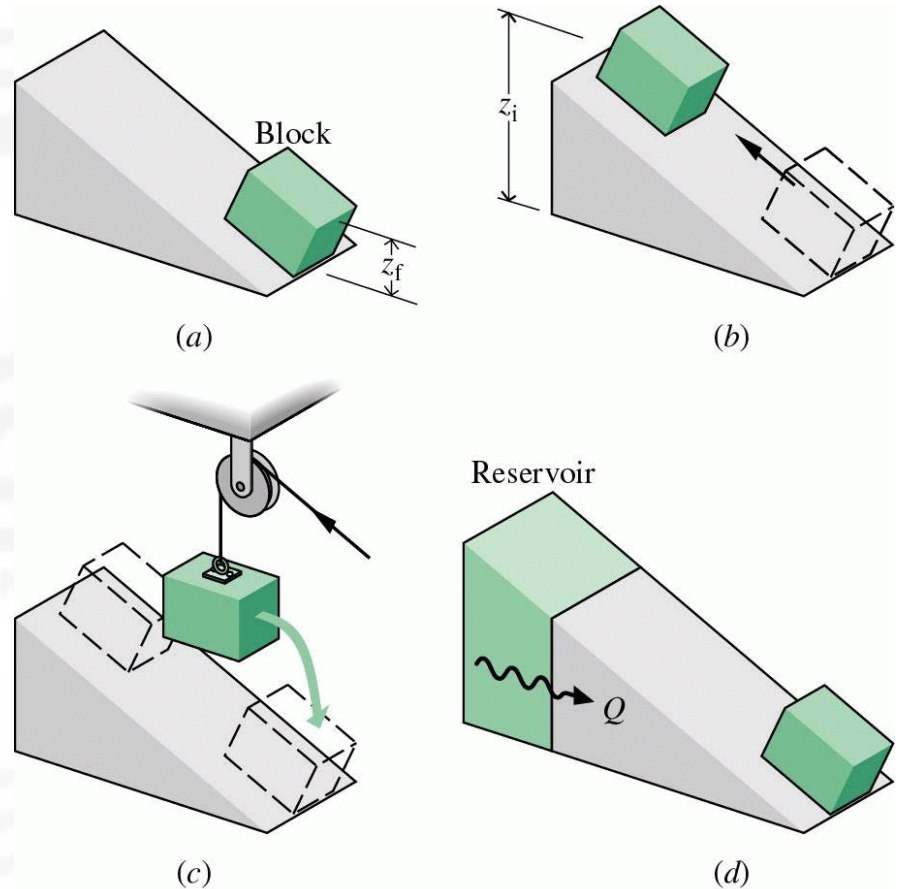
Como 2 e 3 são **possíveis**, logo 1 é **impossível**;
como 1 é **inverso** do original, logo o original é **irreversível** !!!

Demonstrando Irreversibilidade

Em (a) a queda do bloco converte energia potencial em acréscimo da energia interna do sistema (rampa). Nesse processo $Q = 0$ e $W = 0$, logo as vizinhanças não são perturbadas e o sistema é o único local a se observar, em busca de irreversibilidades.

Imaginemos um ciclo formado pelos processos 1, 2 e 3.

Processo 1 (fig b) o bloco retorna espontaneamente a sua posição inicial na rampa (sua altura volta a z_i e a energia interna da rampa diminui até U_i)



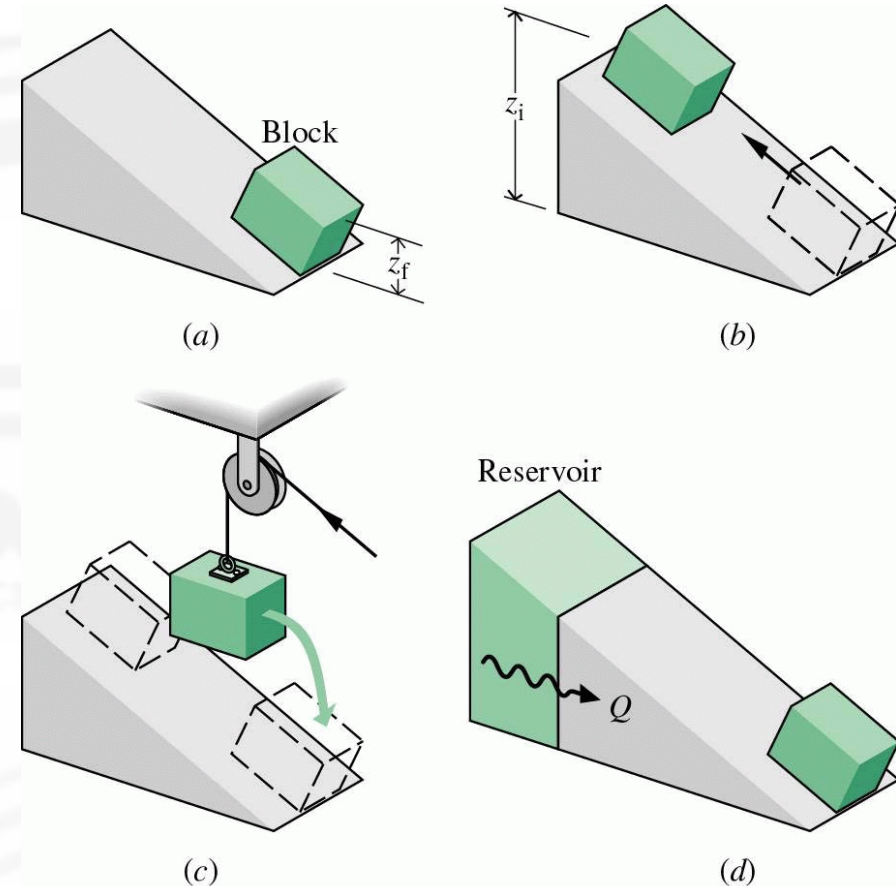
Demonstrando Irreversibilidade

Processo 2 (fig c) um dispositivo cabo-polia é usado para baixar o bloco ($Z = Z_f$) enquanto há uma elevação de massa nas vizinhanças $\rightarrow W_{\text{sistema}} = mg(Z_i - Z_f)$.

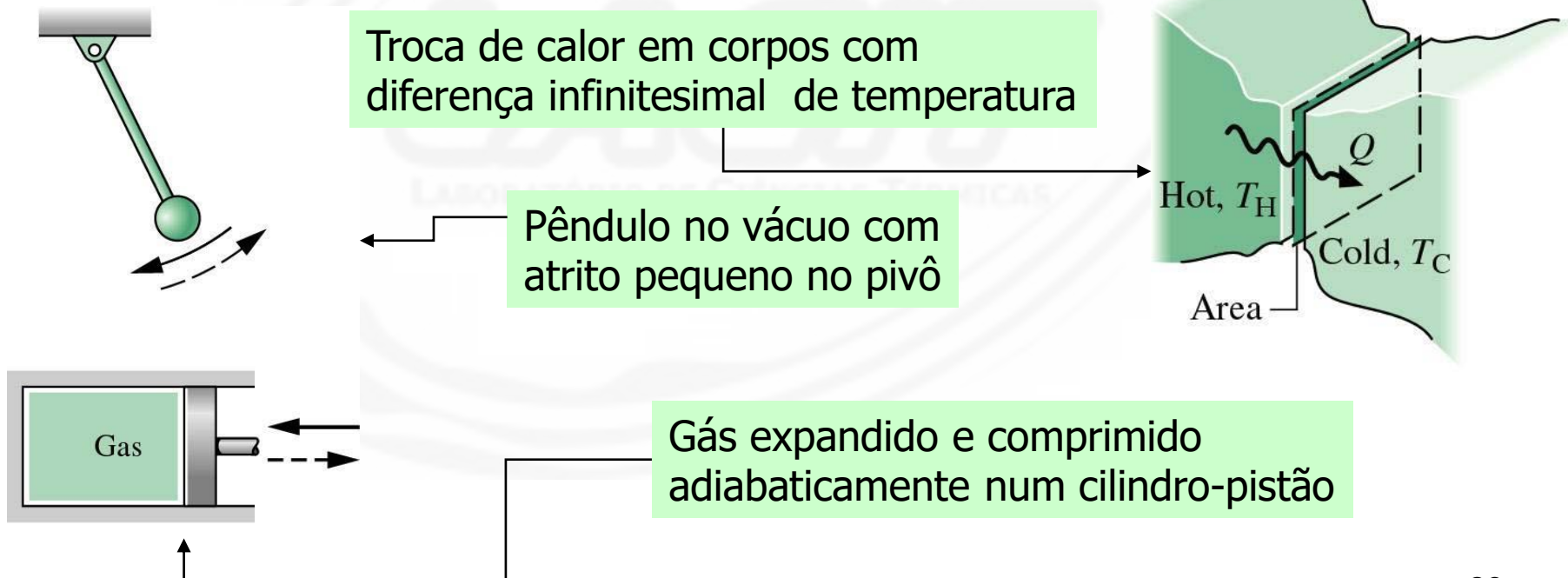
Processo 3 (fig d) um reservatório térmico permite transferência de calor ao sistema até $U = U_f$. $Q_{\text{sistema}} = U_f - U_i$
Ou $Q = mg(Z_i - Z_f)$.

O Resultado desse ciclo é transf calor de um único RT e entregar W às vizinhanças, não existindo outro efeito.

O ciclo viola a definição de Kelvin Planck. Como os processos 2 e 3 são possíveis, 1 é impossível. Logo ele é irreversível.



- Processos Reversíveis são aqueles onde
- são restabelecidas as **propriedades iniciais**. Porém é um conceito **hipotético** e **utópico**;
- Exemplos de processos que podem ser aproximados por processos reversíveis:



Processo Internamente Reversível

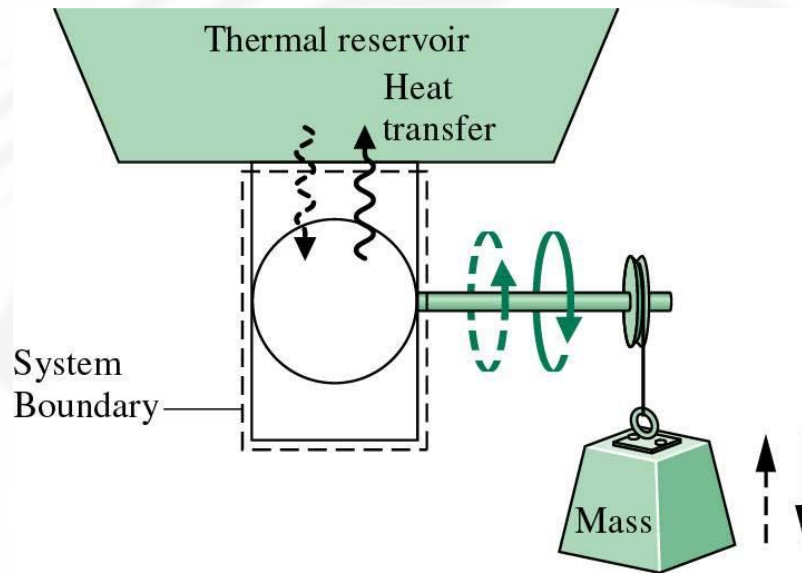
- Processo internamente Reversível é aquele no qual **não** existem **irreversibilidades** internas;
- Porém **ocorrem** irreversibilidades nas suas **vizinhanças**;
- Todas as **propriedades** intensivas são **uniformes** ao longo de cada fase presente;
- Consiste numa **série** de estados de **equilíbrio**: é um estado de **quase-equilíbrio**;
- São bem úteis na determinação do **melhor desempenho** de um sistema;
- Todo processo em um **reservatório térmico** é um processo internamente reversível.

Interpretação do enunciado de Kelvin-Plank

- Considere que no sistema da figura **não existem irreversibilidades**, logo o sistema retorna ao seu estado inicial ao final de um ciclo;

RT é livre de irreversibilidades.

O Sistema massa-polia também.



Sistema percorrendo um ciclo enquanto troca energia (calor) com um único RT.

- Já que $W_{\text{ciclo}} = 0$ (para não violar a segunda lei), não **haveria** variação líquida na altura da massa;
- Já que $W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}}$, segue-se que $Q_{\text{ciclo}} = 0$, logo não **haveria** variação líquida nas condições do reservatório térmico.

Conclusões do Enunciado de Kelvin-Plank

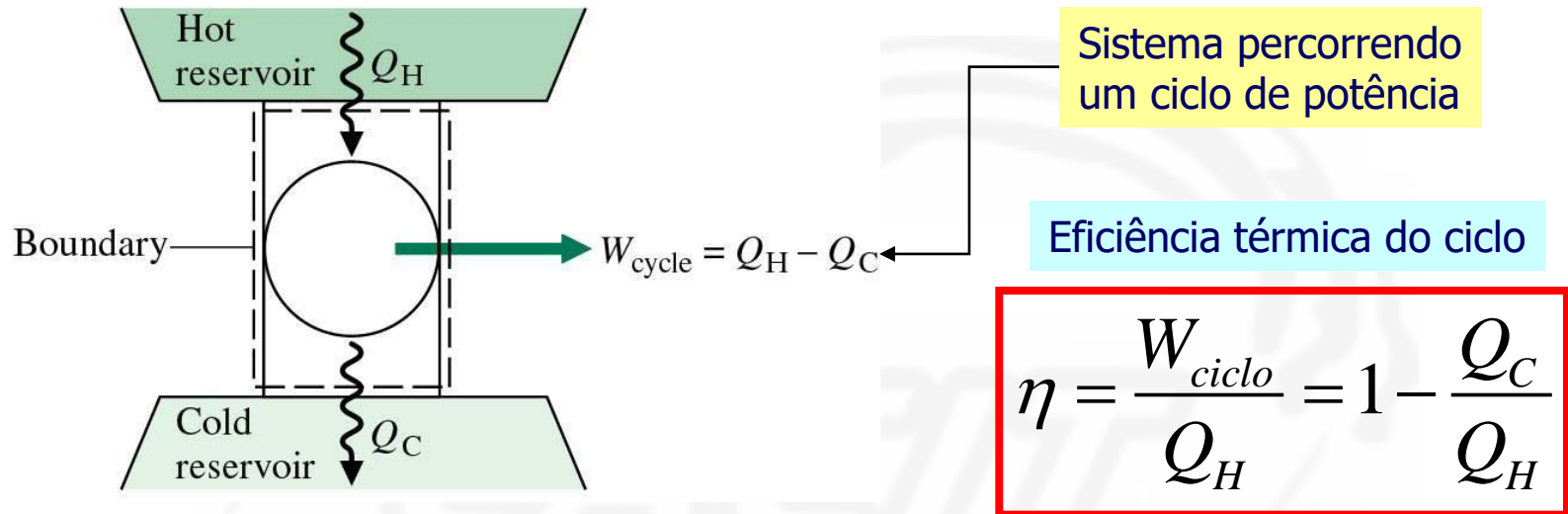
- Para sistemas executando um ciclo, **sem** irreversibilidades:

$$W_{ciclo} = 0$$

- Para sistemas executando um ciclo, **com** irreversibilidades:

$$W_{ciclo} < 0$$

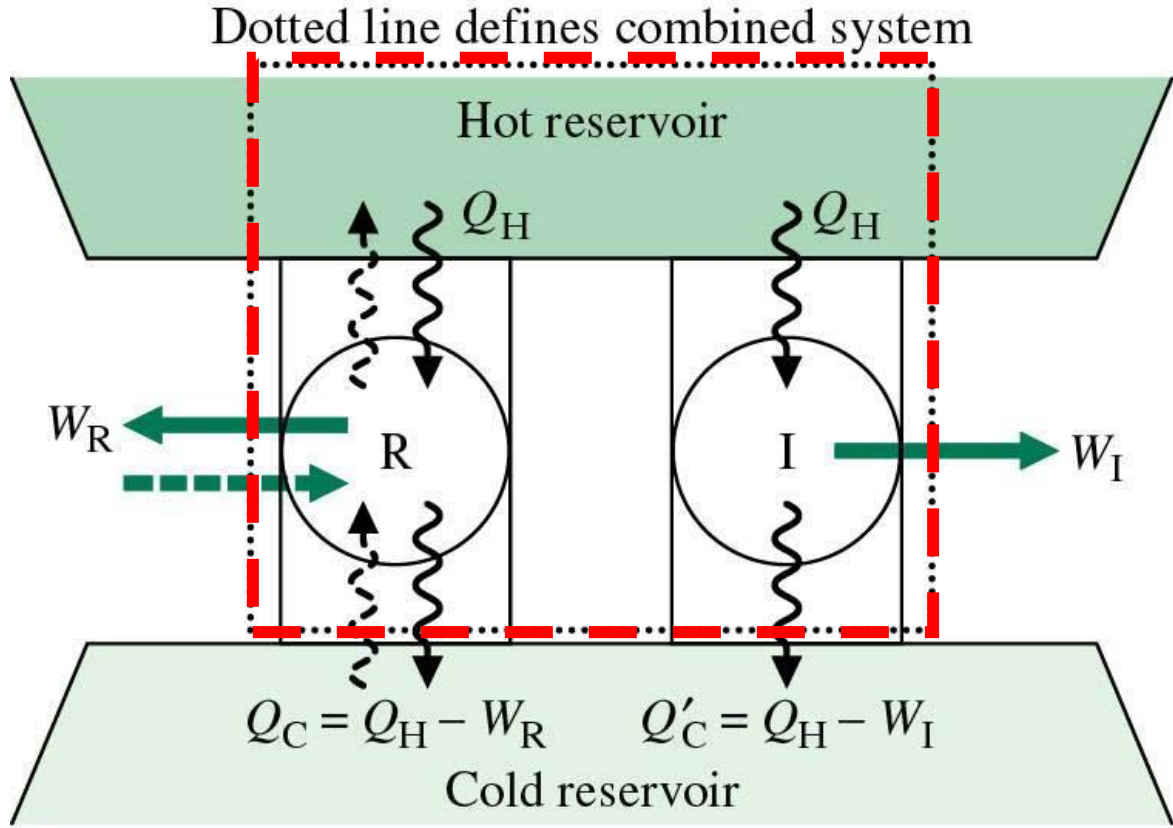
Eficiência de Ciclos de Potência



- Se **não houvesse** a transferência de calor para o reservatório frio, a eficiência seria de **100%**;
- Porém, sem o reservatório frio **viola-se** o enunciado de Kelvin-Planck;
- Decorre daí um **corolário de Carnot**, que diz: **todos** os ciclos de potência têm eficiência **menor** que 100%.

- 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;
- Todos os ciclos de potência reversíveis operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos possuem a mesma eficiência térmica;

Demonstrando o 1º Corolário



No sistema combinado:

$$W_{ciclo} = W_I - W_R$$

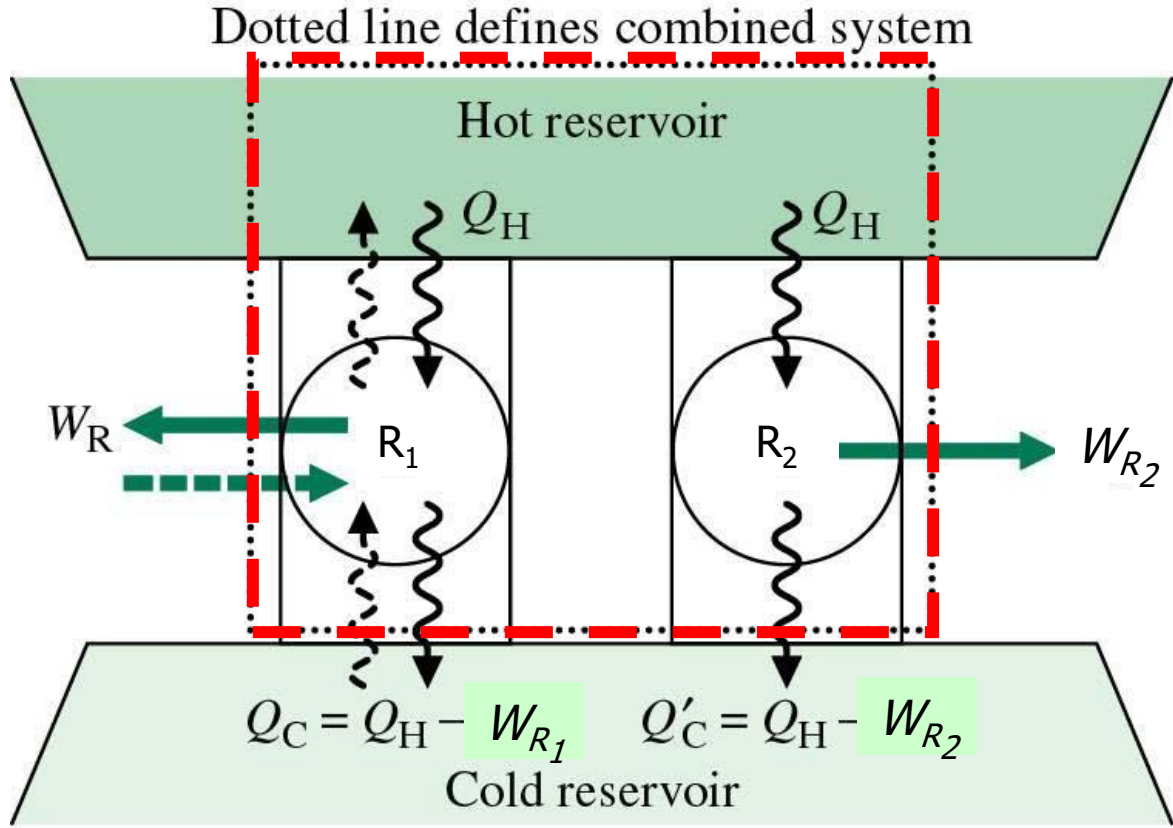
$$W_{ciclo} < 0$$

$$W_I - W_R < 0$$

$$W_I < W_R$$

$$\eta_I < \eta_R$$

Demonstrando o 2º Corolário



No sistema combinado:

$$W_{ciclo} = W_{R_2} - W_{R_1}$$

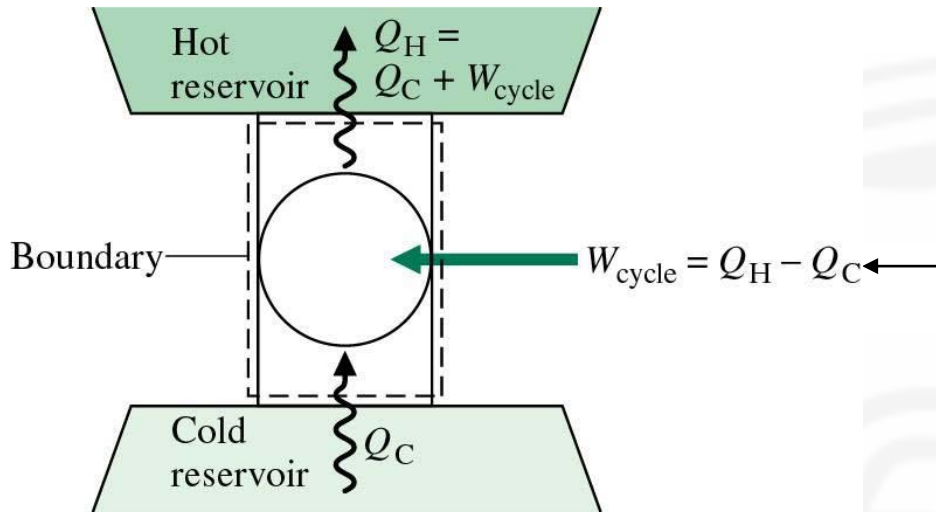
$$W_{ciclo} = 0$$

$$W_{R_1} - W_{R_2} = 0$$

$$W_{R_1} = W_{R_2}$$

$$\eta_{R_1} = \eta_{R_2}$$

Eficiência de Refrigeração/ Bomba de Calor



Sistema percorrendo um ciclo de refrigeração/ bomba de calor

Eficiência térmica

$$\beta = \frac{Q_C}{W_{ciclo}} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} \text{ Refrigeração}$$

$$\gamma = \frac{Q_H}{W_{ciclo}} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} \text{ Bomba de Calor}$$

- Se **não houvesse** a necessidade do fornecimento de trabalho ao ciclo, os coeficientes de desempenho seriam **infinitos**;
- Porém sem o fornecimento de trabalho teríamos a **violação** do **enunciado de Clausius**;
- Segue daí um **Corolário**, que diz: **todos** os ciclos de refrigeração/ bomba de calor tem desempenho **finito**.

Corolários para Refrigeração/ Bomba de calor

- O coeficiente de desempenho de um ciclo de refrigeração irreversível é **sempre menor** do que o coeficiente de desempenho de um ciclo de refrigeração reversível quando cada um opera **entre os mesmos reservatórios térmicos**;
- **Todos os ciclos de refrigeração reversíveis** operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos **possuem o mesmo coeficiente de desempenho**;
- O mesmo **vale** substituindo o termo Refrigeração por **Bomba de calor**.

Definindo uma escala de temperatura

- A partir do **2º Corolário de Carnot**, sabemos que a **eficiência** de um ciclo de potência **está relacionada à natureza** dos reservatórios;
- Observa-se que é a **diferença de temperaturas** entre os reservatórios que **promove** a transferência de calor;
- Logo, a eficiência do ciclo **deve depender somente da temperatura** dos reservatórios.

θ_C, θ_H
 Temperaturas em uma escala a ser definida

$$\eta = \eta(\theta_C, \theta_H)$$

$$\eta(\theta_C, \theta_H) = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

$$\frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \eta(\theta_C, \theta_H)$$

$$\left(\frac{Q_C}{Q_H} \right)_{\text{ciclo rev}} = \psi(\theta_C, \theta_H)$$

Definindo a escala Kelvin

Para a escala **Kelvin**, tem-se:

$$\psi = \frac{T_C}{T_H} \qquad \left(\frac{Q_C}{Q_H} \right)_{\text{ciclo rev}} = \frac{T_C}{T_H}$$

A mesma equação **vale** para ciclos de refrigeração e bomba de calor, basta que seja um **ciclo reversível**;

Na sequência é necessário utilizar um estado de **referência**, que neste caso será o **ponto triplo da água** (273,16 K);

$$T = 273,16 \left(\frac{Q}{Q_{pt}} \right)_{\text{ciclo rev}}$$

Propriedade termométrica da transferência de calor em T

Transferência de calor no Ponto de referência

Como a energia rejeitada do ciclo por transferência de calor Q **não** é **negativa**, logo T não pode ser negativo, assim $0K$ é a **menor temperatura** que pode ser atingida, chamado **zero absoluto**.

Escala Internacional de Temperatura

- Uma vez que **não é possível** reproduzir um ciclo reversível, a Escala Internacional de Temperaturas utiliza **pontos fixos reprodutíveis**:

Defining Fixed Points of the International Temperature Scale of 1990

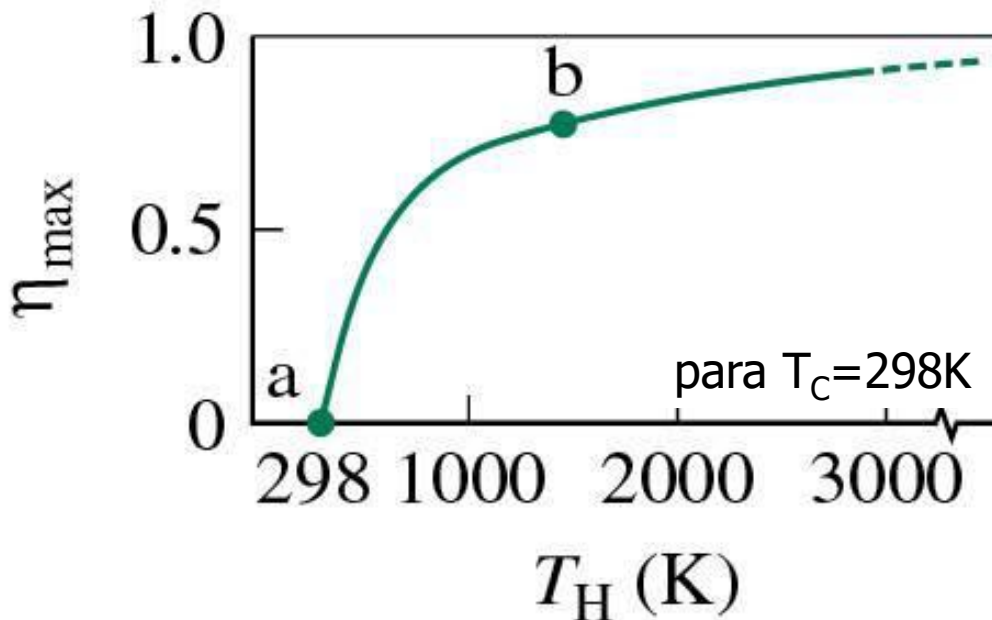
T (K)	Substance ^a	State ^b	
3 to 5	He	Vapor pressure point	→ Isótopos particulares do Hélio
13.8033	e-H ₂	Triple point	
≈ 17	e-H ₂	Vapor pressure point	
≈ 20.3	e-H ₂	Vapor pressure point	
24.5561	Ne	Triple point	} Termômetro de gás Hélio
54.3584	O ₂	Triple point	
83.8058	Ar	Triple point	
234.3156	Hg	Triple point	
273.16	H ₂ O	Triple point	
302.9146	Ga	Melting point	
429.7485	In	Freezing point	
505.078	Sn	Freezing point	
692.677	Zn	Freezing point	
933.473	Al	Freezing point	
1234.93	Ag	Freezing point	} Termômetro de resistência de Platina
1337.33	Au	Freezing point	
1357.77	Cu	Freezing point	

^aHe denotes ³He or ⁴He; e-H₂ is hydrogen at the equilibrium concentration of the ortho- and para-molecular forms.

- Para ciclos de potência:

Eficiência de Carnot

$$\eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$



De a para b: pequeno aumento em T_H , grande aumento na eficiência

Maior que b: torna-se muito oneroso aumentar a eficiência

Coeficiente de máximo desempenho

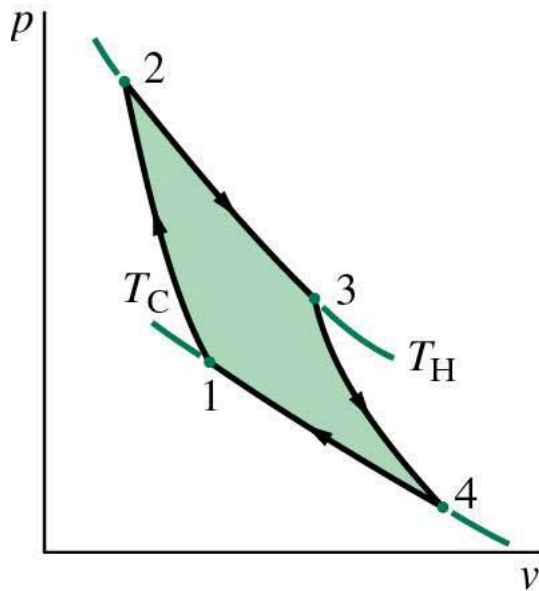
- Para ciclos de refrigeração:

$$\beta_{m\acute{a}x} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

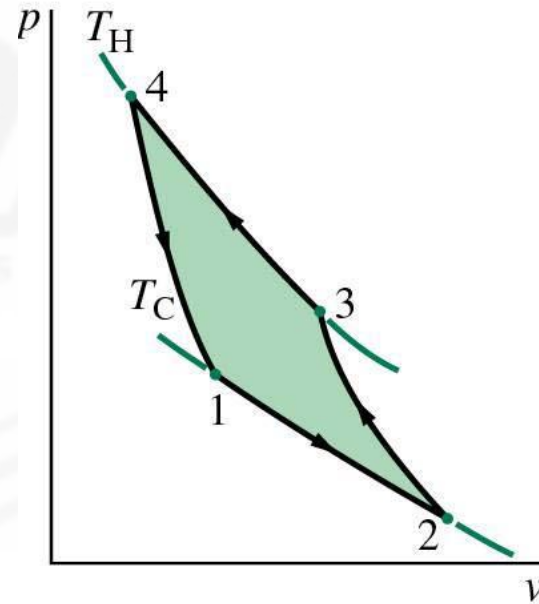
- Para bombas de calor:

$$\gamma_{m\acute{a}x} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

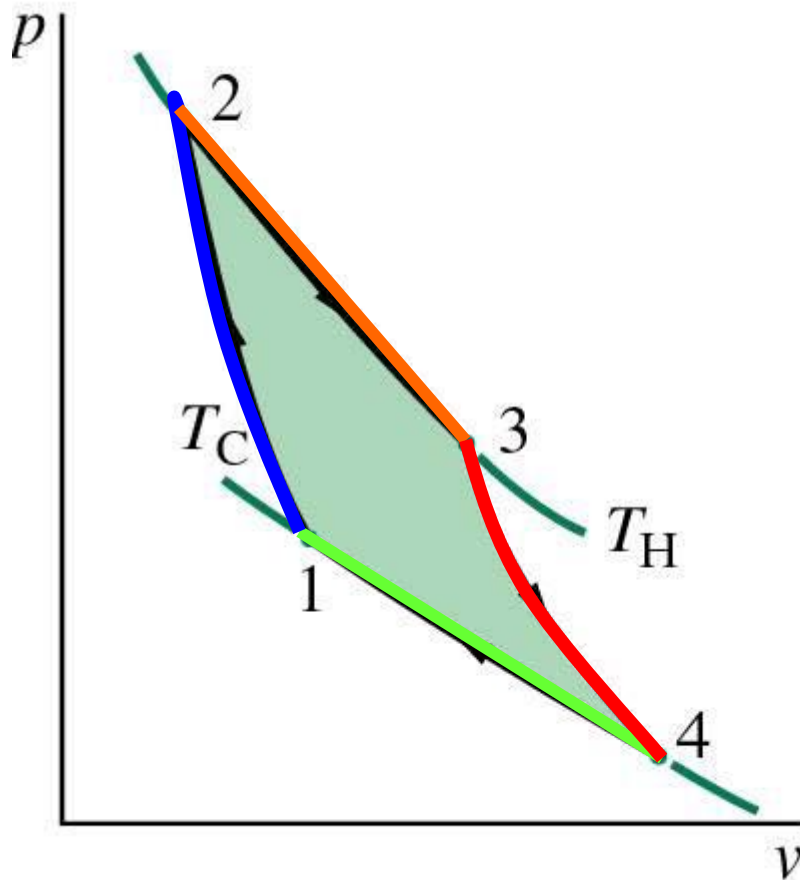
- É um sistema que executa um **ciclo** em uma série de **quatro** processos internamente reversíveis: dois processos adiabáticos alternados com dois processos isotérmicos.



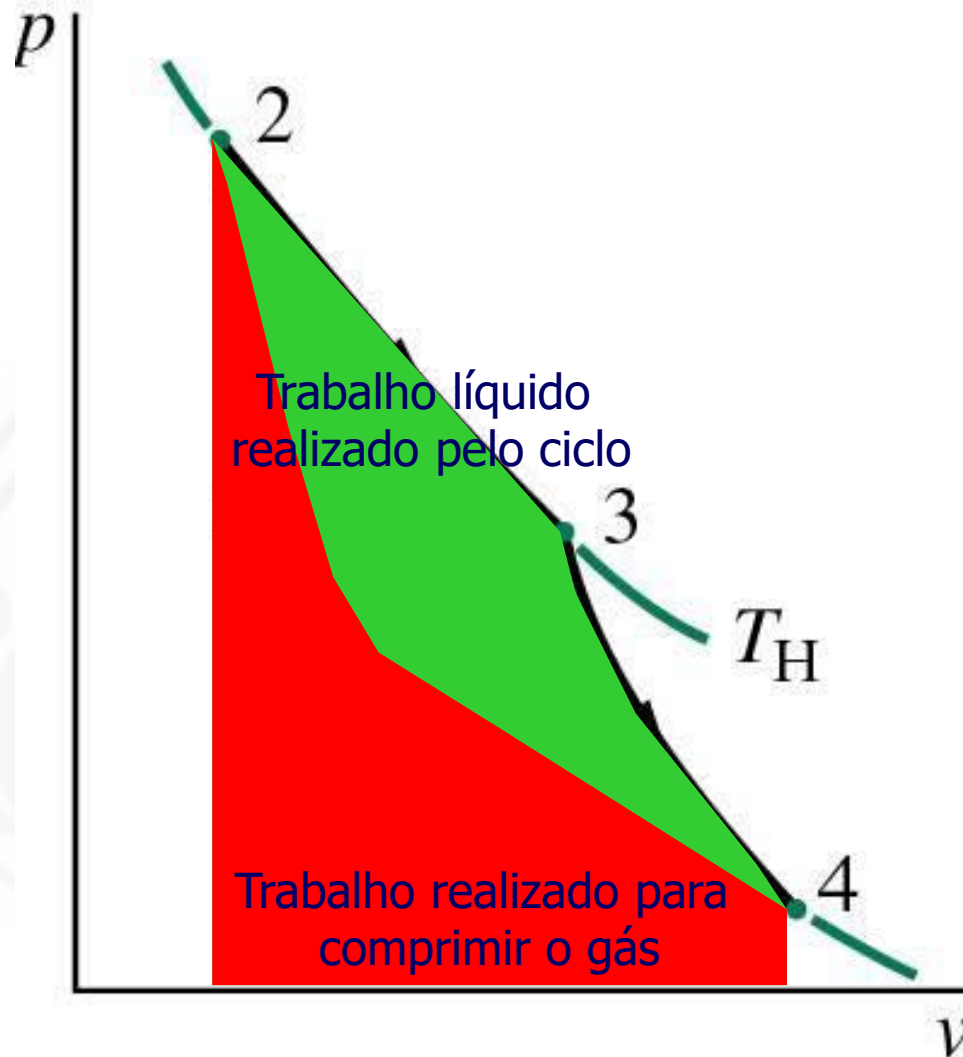
Ciclo de potência Carnot



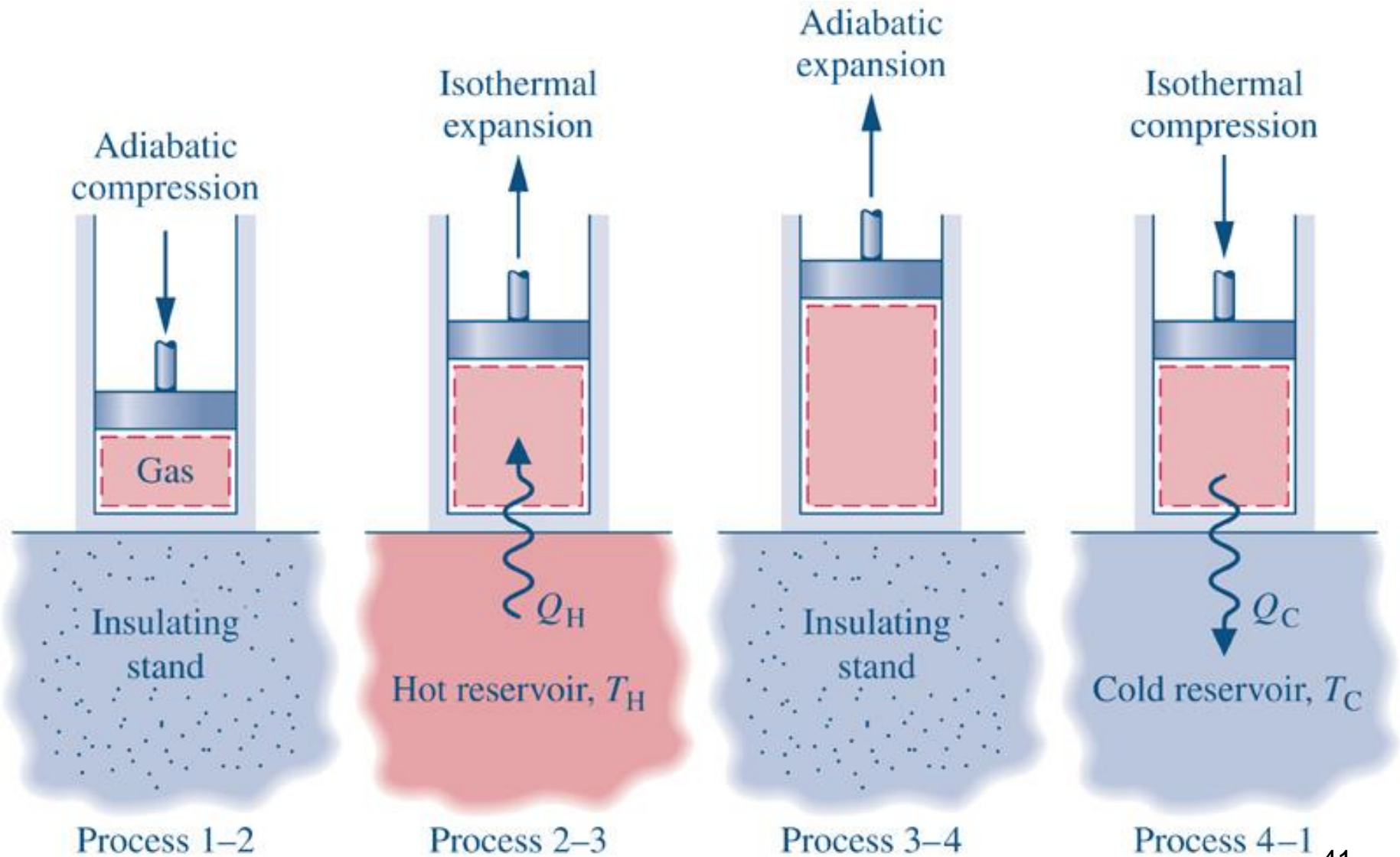
Ciclo de refrigeração/bomba de calor Carnot



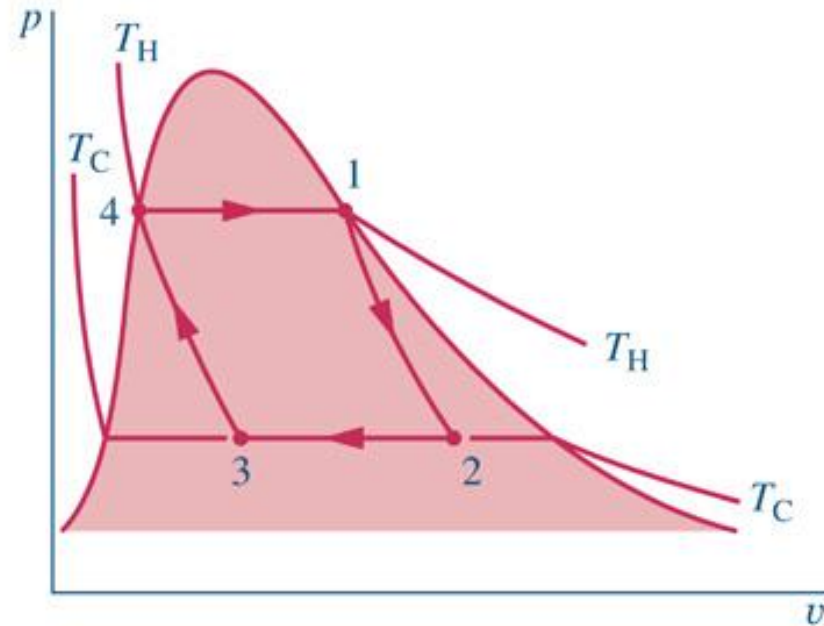
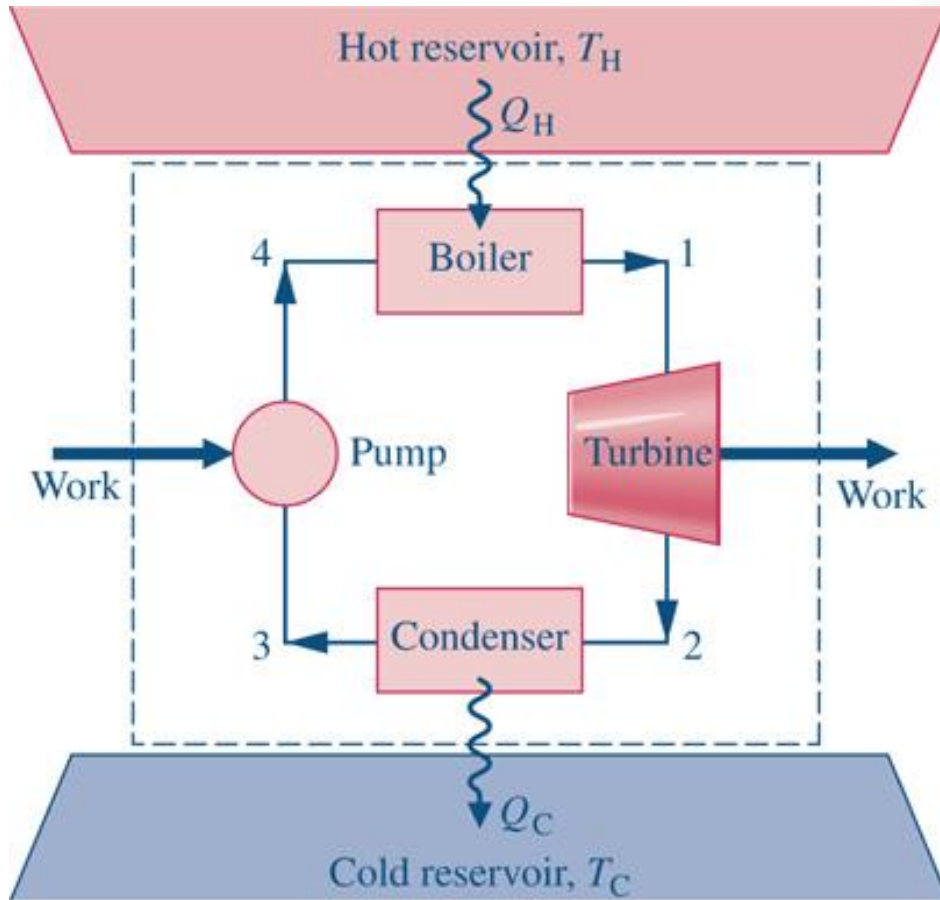
- 1-2: Compressão adiabática até 2, onde temperatura é T_h ;
- 2-3: Expansão isotérmica, recebendo energia do reservatório quente à T_h ;
- 3-4: Expansão adiabática até a temperatura cair para T_c ;
- 4-1: Compressão isotérmica, cedendo energia ao reservatório frio à T_c .



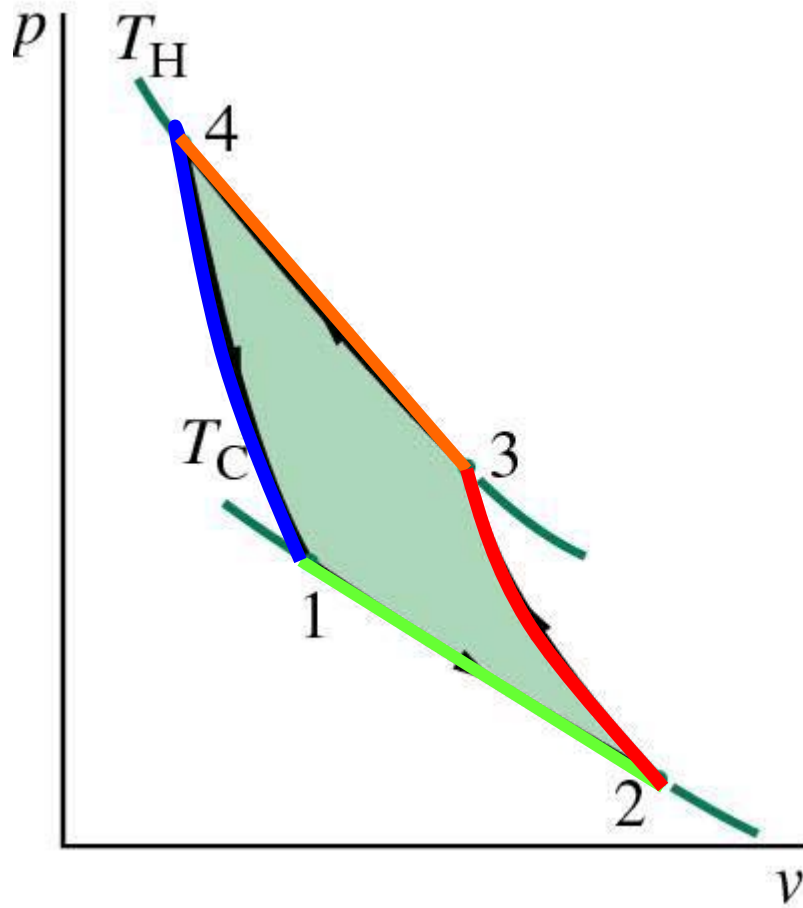
Ciclo de Potência em Cilindro-Pistão



Ciclo de Potência de Carnot à Vapor



Ciclo de Refrigeração/ Bomba de Calor



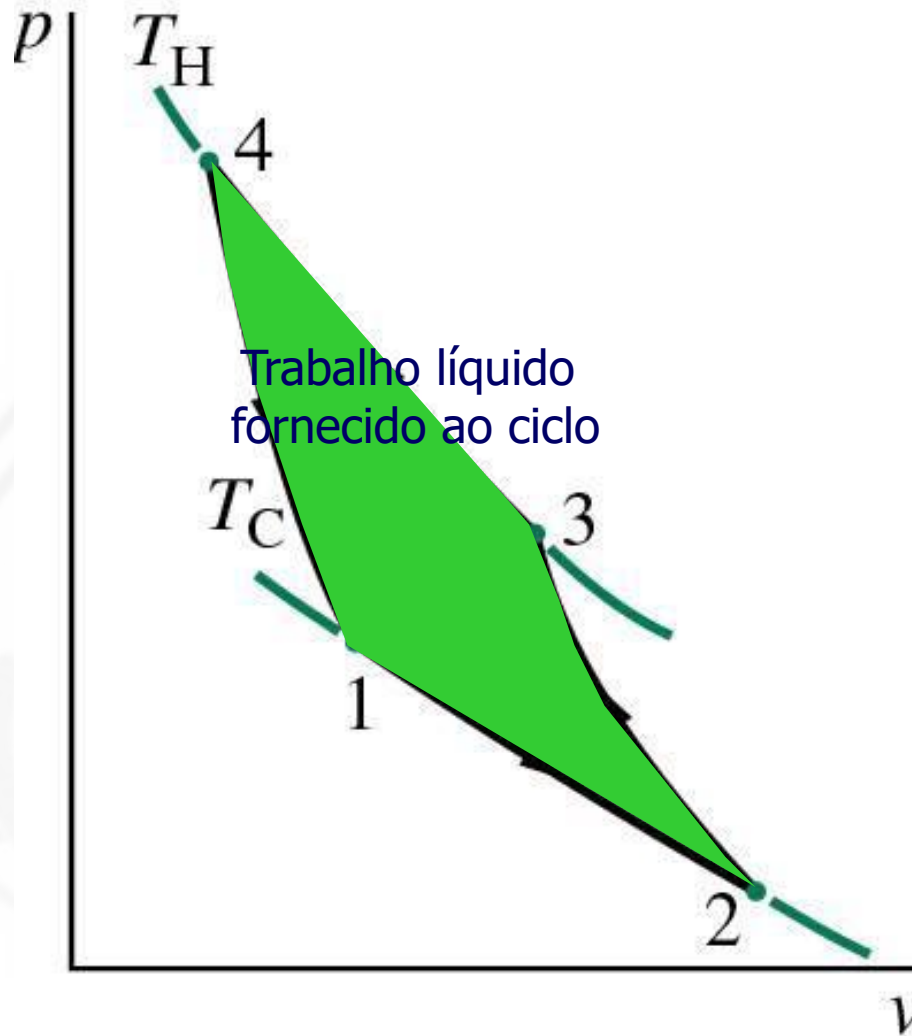
1-2: Expansão isotérmica, recebendo energia do reservatório frio à T_c ;

2-3: Compressão adiabática até atingir temperatura T_h ;

3-4: Compressão isotérmica, cedendo energia ao reservatório quente à T_H ;

4-1: Expansão adiabática até a temperatura cair para T_c .

Ciclo de Refrigeração/ Bomba de Calor



- **MORAN**, Michel J. & **SHAPIRO**, Howard N. Princípios de termodinâmica para engenharia. 4ª edição. LTC. 2002.
- Este material foi preparado, em suas versões iniciais, pelo graduando em Engenharia Industrial Mecânica **João Vitor Fedevjcyk**