

ZEA0446 Termodinâmica

Segunda Lei da Termodinâmica

*Profa. Alessandra L . Oliveira.
Prof. José Antonio Rabi*

“ NO PRINCÍPIO, ERA O CAOS...”



“ E DO CAOS...”



“ ... FEZ-SE O COSMOS. ”



COSMOS (grego) = ORDEM, ORGANIZAÇÃO



RESTRIÇÕES AOS PROCESSOS



1ª LEI DA TERMODINÂMICA:

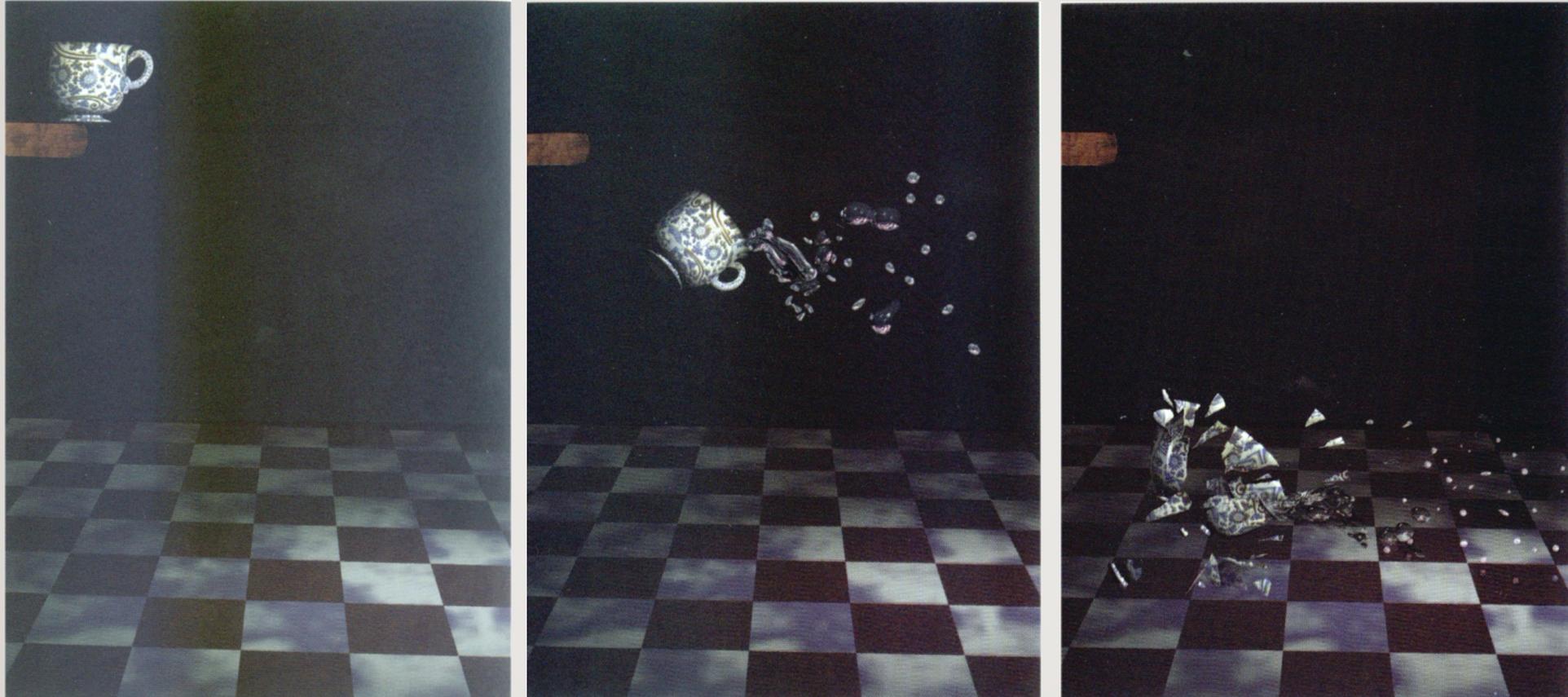
Energia total se conserva

Evidência experimental:

Ainda que obedecem à 1ª Lei da Termodinâmica (ainda que conservem a energia total), os processos não são espontâneos (não ocorrem espontaneamente) em “ambos os sentidos”

∴ A 1ª Lei não é suficiente para determinar o sentido possível para a ocorrência de processos

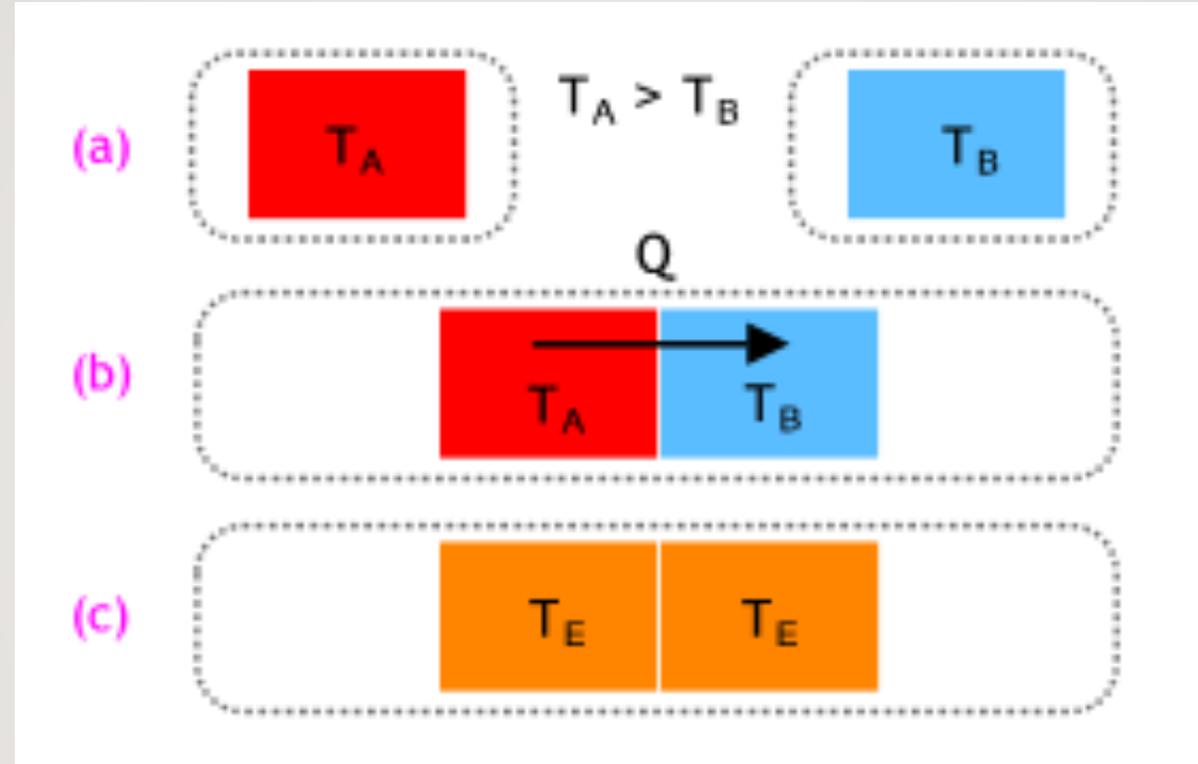
PROCESSOS ESPONTÂNEOS → SEQUÊNCIA



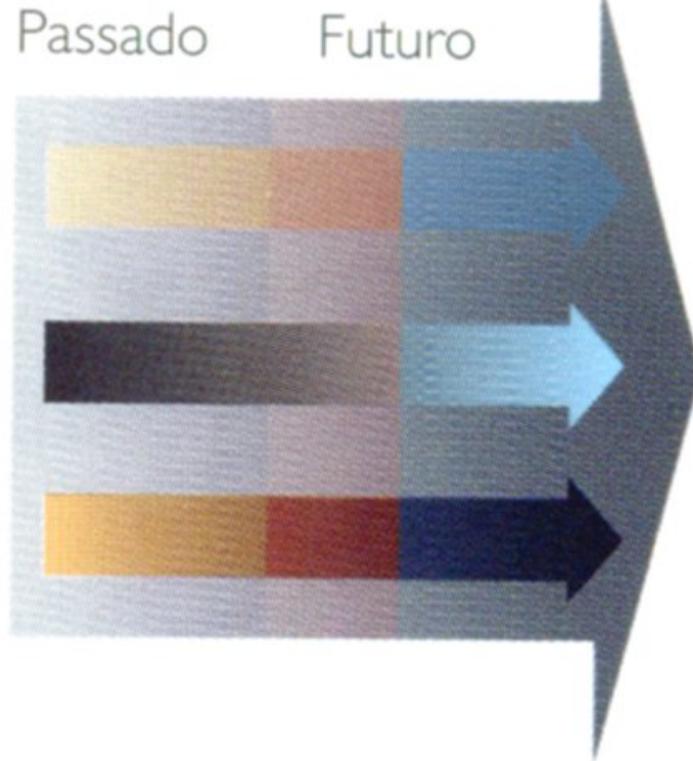
2ª LEI DA TERMODINÂMICA:

Espontaneamente, os processos ocorrem segundo uma determinada sequência e não segundo a sequência oposta

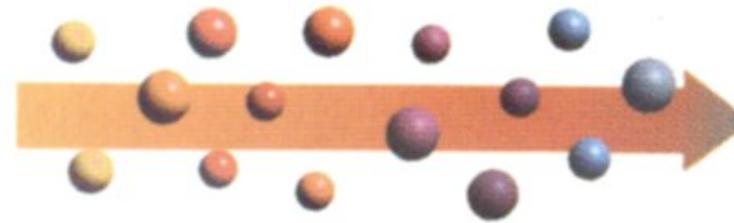
PROCESSOS ESPONTÂNEOS → SEQUÊNCIA



AS SETAS DO TEMPO



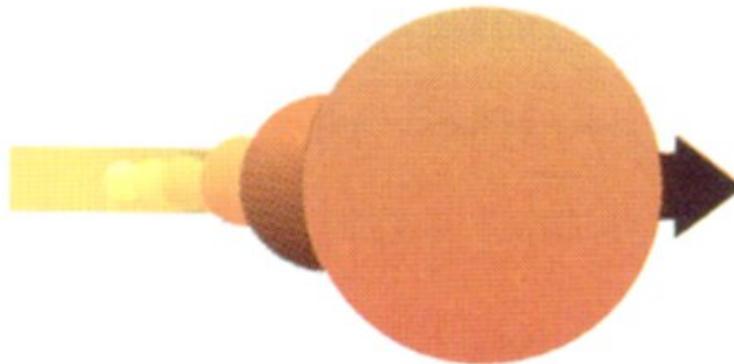
Direção do universo
em expansão e da
desordem crescente



Seta termodinâmica



Seta psicológica



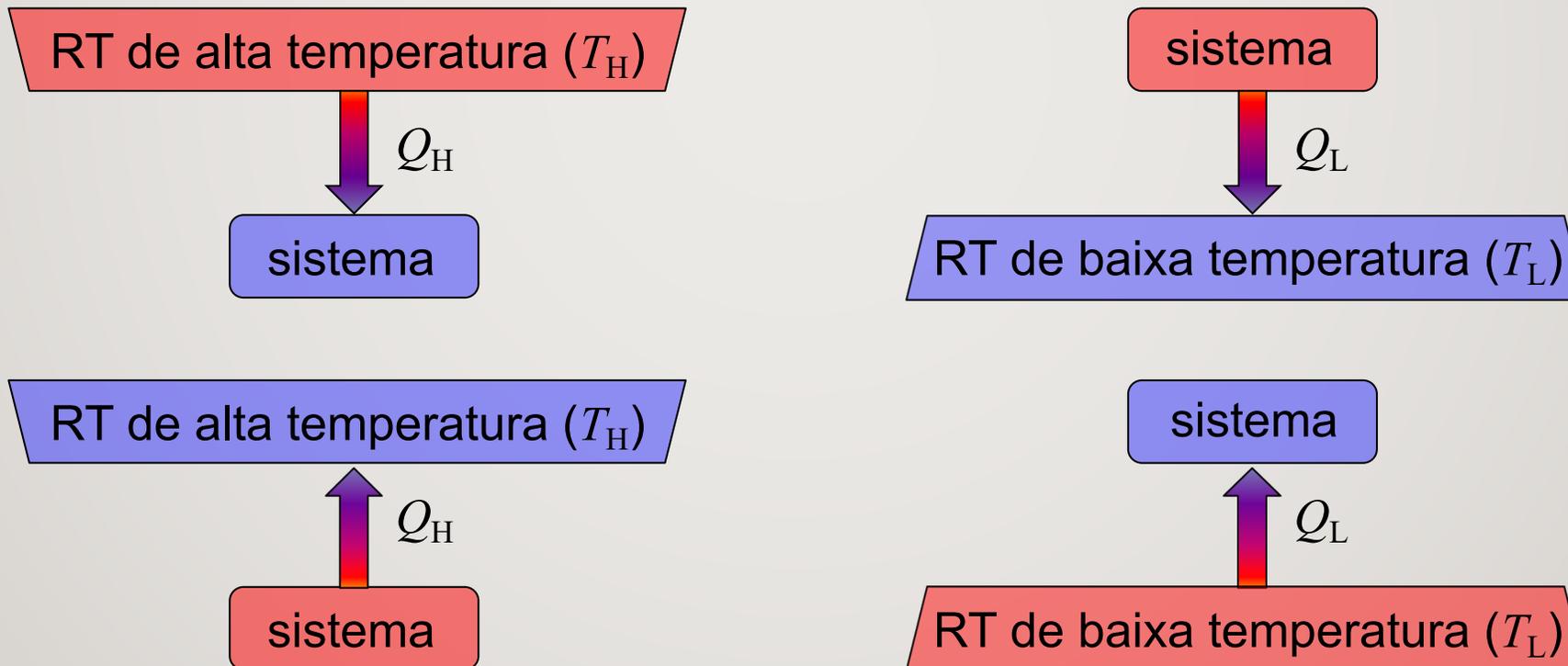
Seta cosmológica

CONCEITOS PRELIMINARES (E AUXILIARES)

RESERVATÓRIO TÉRMICO: local onde transfere-se calor sem provocar mudança de temperatura

∴ RT permanece com temperatura constante

Simbologia para transferência de calor



CONCEITOS PRELIMINARES (E AUXILIARES)

PROCESSO IDEAL \leftrightarrow PROCESSO REVERSÍVEL

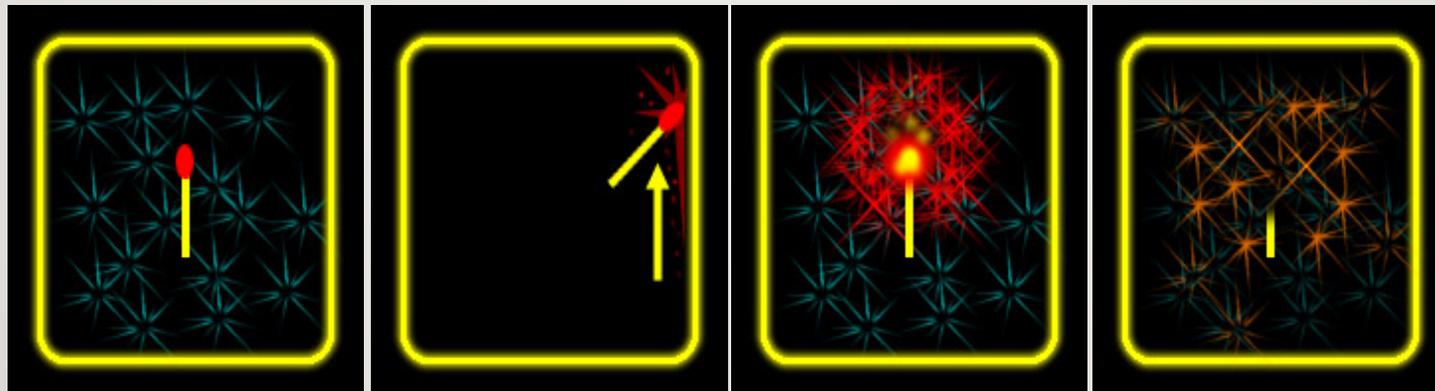
Definição: Uma vez ocorrido, tal processo pode ser revertido e, sua reversão não provoca nenhuma alteração nem sobre o sistema nem sobre a vizinhança



CONCEITOS PRELIMINARES (E AUXILIARES)

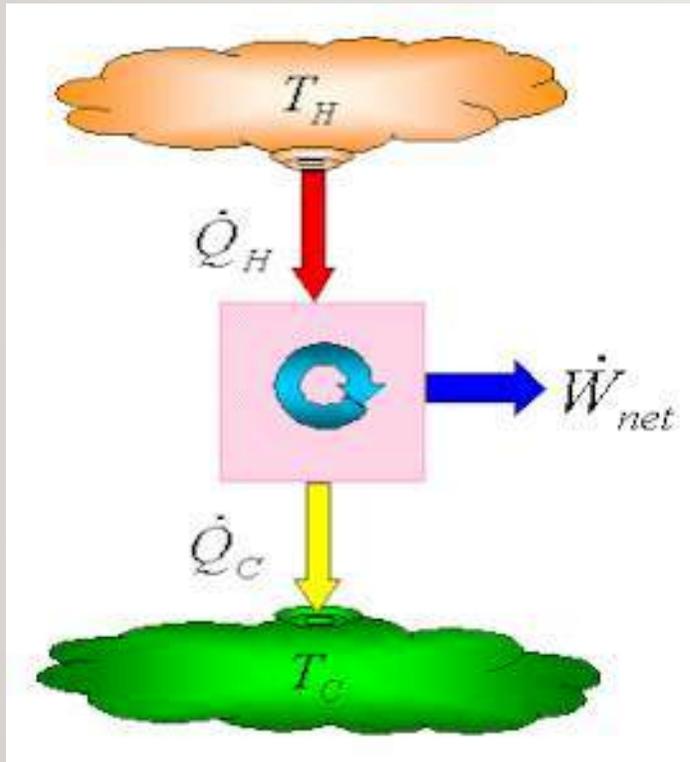
FATORES QUE PROVOCAM IRREVERSIBILIDADES

- Transferência de calor através de ΔT finita
- Mistura de substâncias distintas
- Reações químicas
- Atrito
- Expansão livre



CONCEITOS PRELIMINARES (E AUXILIARES)

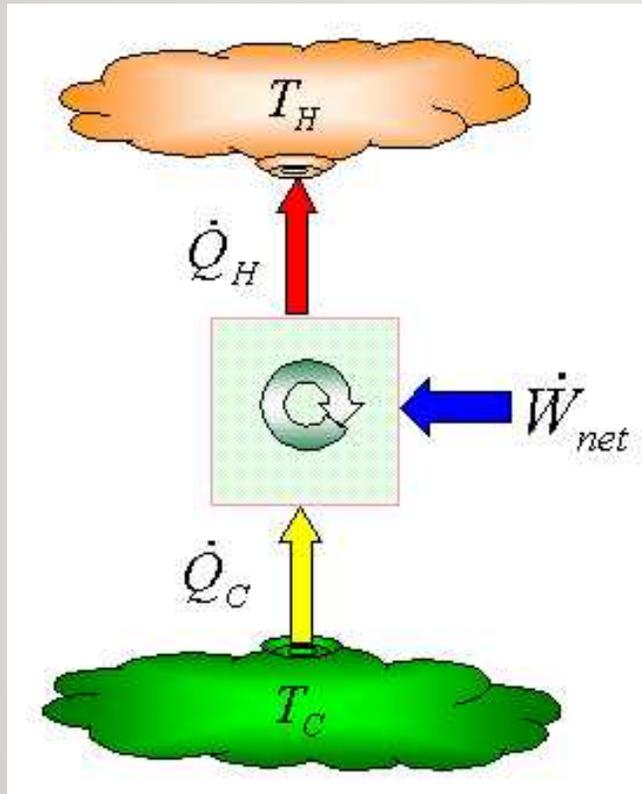
RENDIMENTO \Rightarrow relação **PRODUTO** / **INSUMO**



Motor térmico \rightarrow Eficiência térmica

$$\eta_{th} = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_H} \xrightarrow{\dot{W} = \dot{Q}_H - \dot{Q}_L} \eta_{th} = 1 - \frac{\dot{Q}_L}{\dot{Q}_H}$$

CONCEITOS PRELIMINARES (E AUXILIARES)



Refrigerador
Bomba de calor

Coefficiente de performance

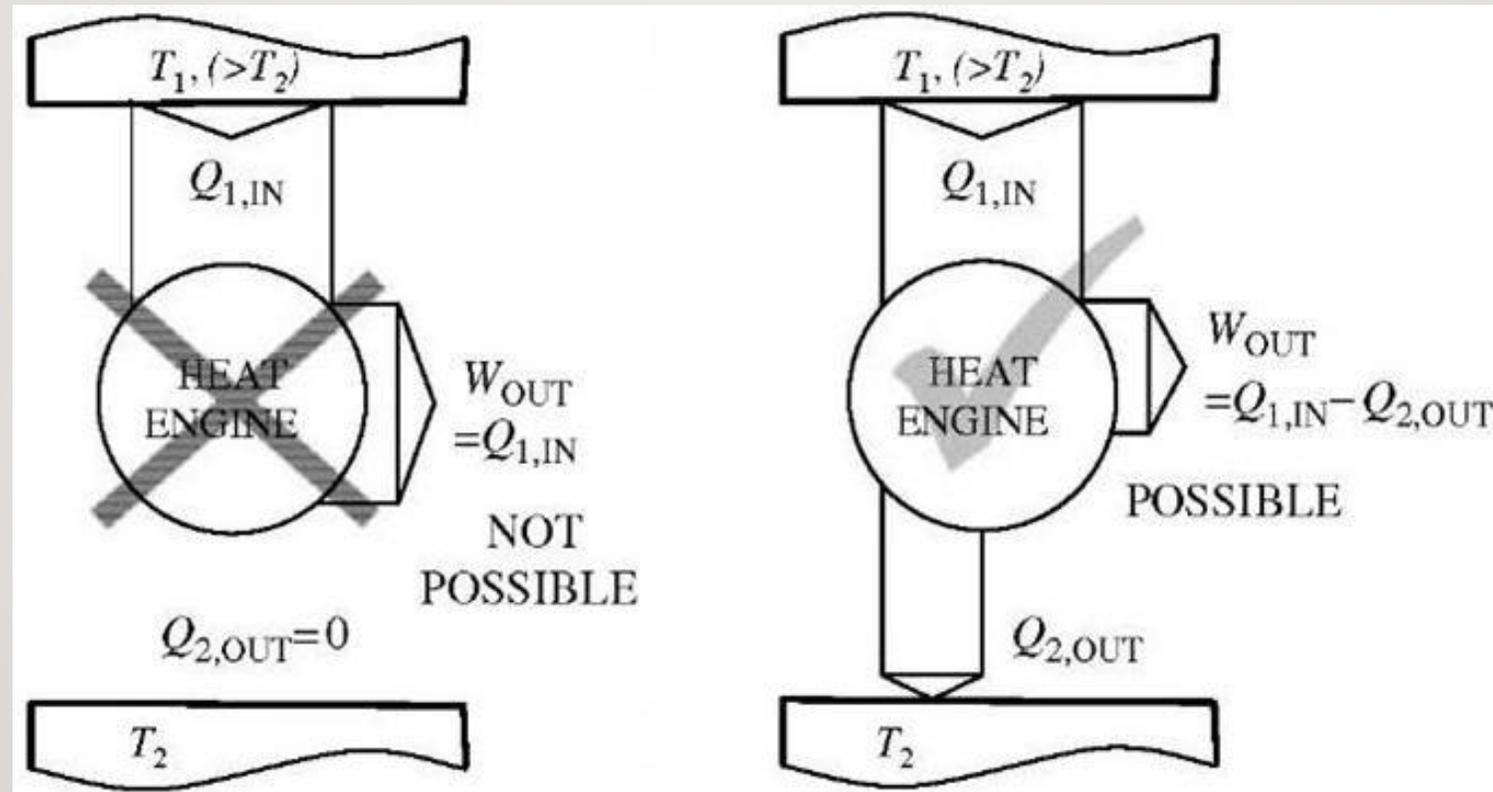
$$(COP)_{\text{refr}} = \frac{\dot{Q}_L}{\dot{W}} \Rightarrow (COP)_{\text{refr}} = \frac{1}{\dot{Q}_H / \dot{Q}_L - 1}$$

$$(COP)_{\text{h.p.}} = \frac{\dot{Q}_H}{\dot{W}} \Rightarrow (COP)_{\text{h.p.}} = \frac{1}{1 - \dot{Q}_L / \dot{Q}_H}$$

ENUNCIADOS DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK:

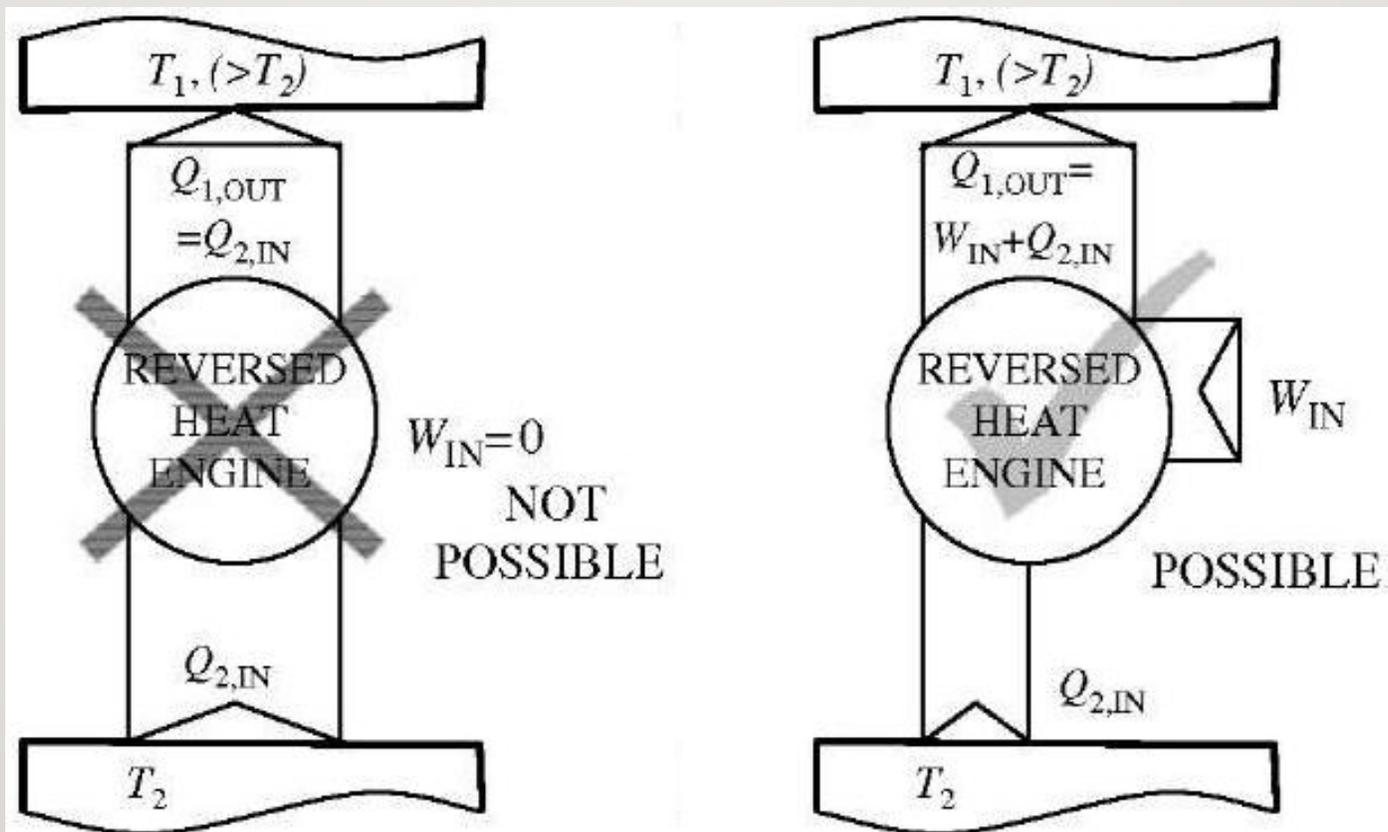
É impossível p/ um dispositivo **operando em ciclos** ter como **único efeito** obter calor de um único reservatório térmico e gerar quantidade equivalente de trabalho.



ENUNCIADOS DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

ENUNCIADO DE CLAUSIUS:

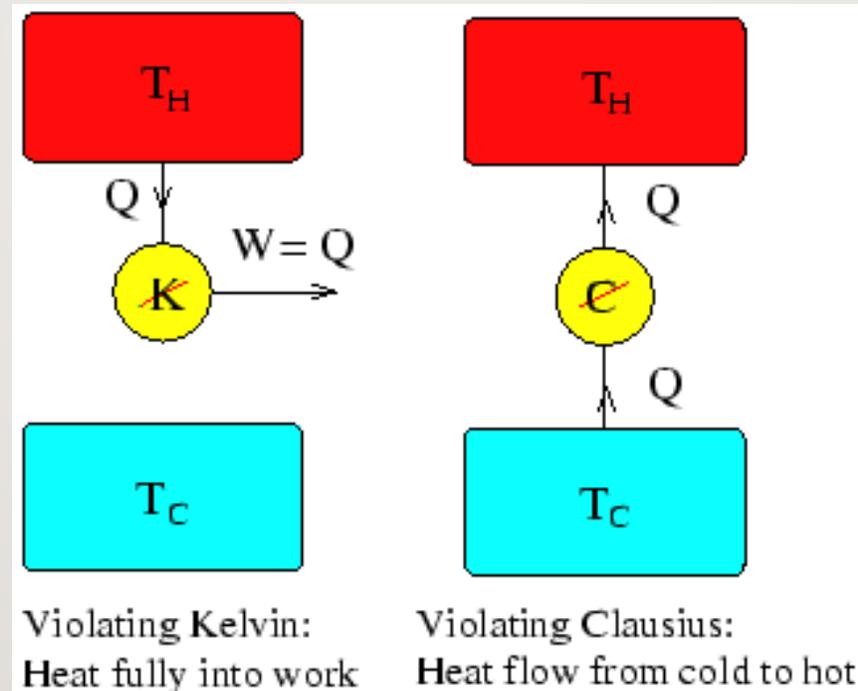
É impossível p/ um dispositivo **operando em ciclos** ter como **único efeito** a transferência de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.



ENUNCIADOS DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

ENUNCIADOS DE KELVIN-PLANCK E CLAUSIUS SÃO:

- **De negação** \Rightarrow “demonstração”: **evidência experimental**
- **Equivalentes** \Rightarrow a violação do enunciado de Kelvin-Planck implica na violação do enunciado de Clausius (e vice-versa)



CICLO DE CARNOT



Sendo impossível haver **motor térmico (cíclico) com 100% de eficiência**, qual é então a **máxima eficiência possível** (para uma operação entre 2 reservatórios térmicos conhecidos)?

e

Sendo impossível haver **refrigerador (cíclico) sem realizar trabalho**, qual é então a **mínima potência necessária** (para uma operação entre 2 reservatórios térmicos conhecidos)?

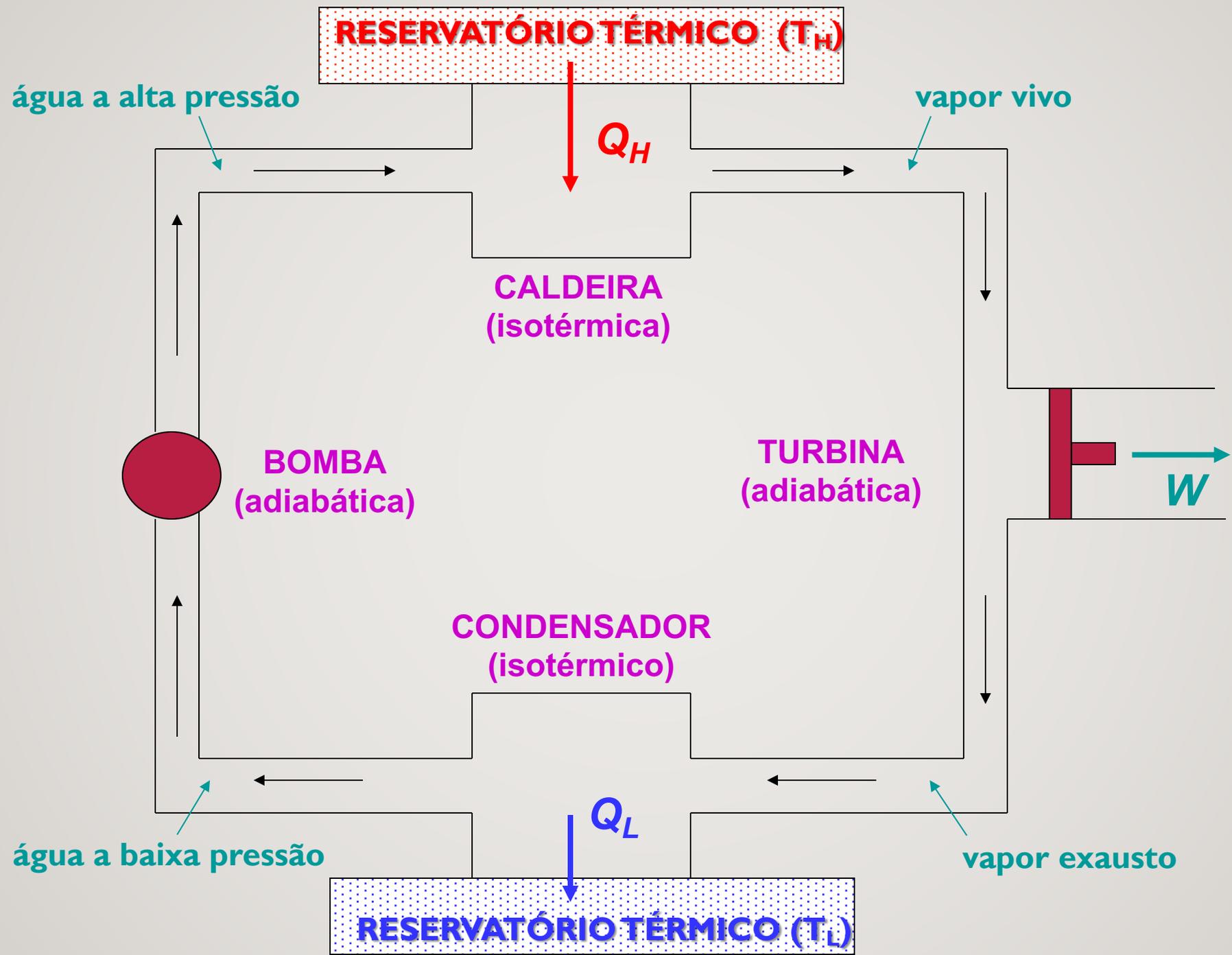
CICLO DE CARNOT

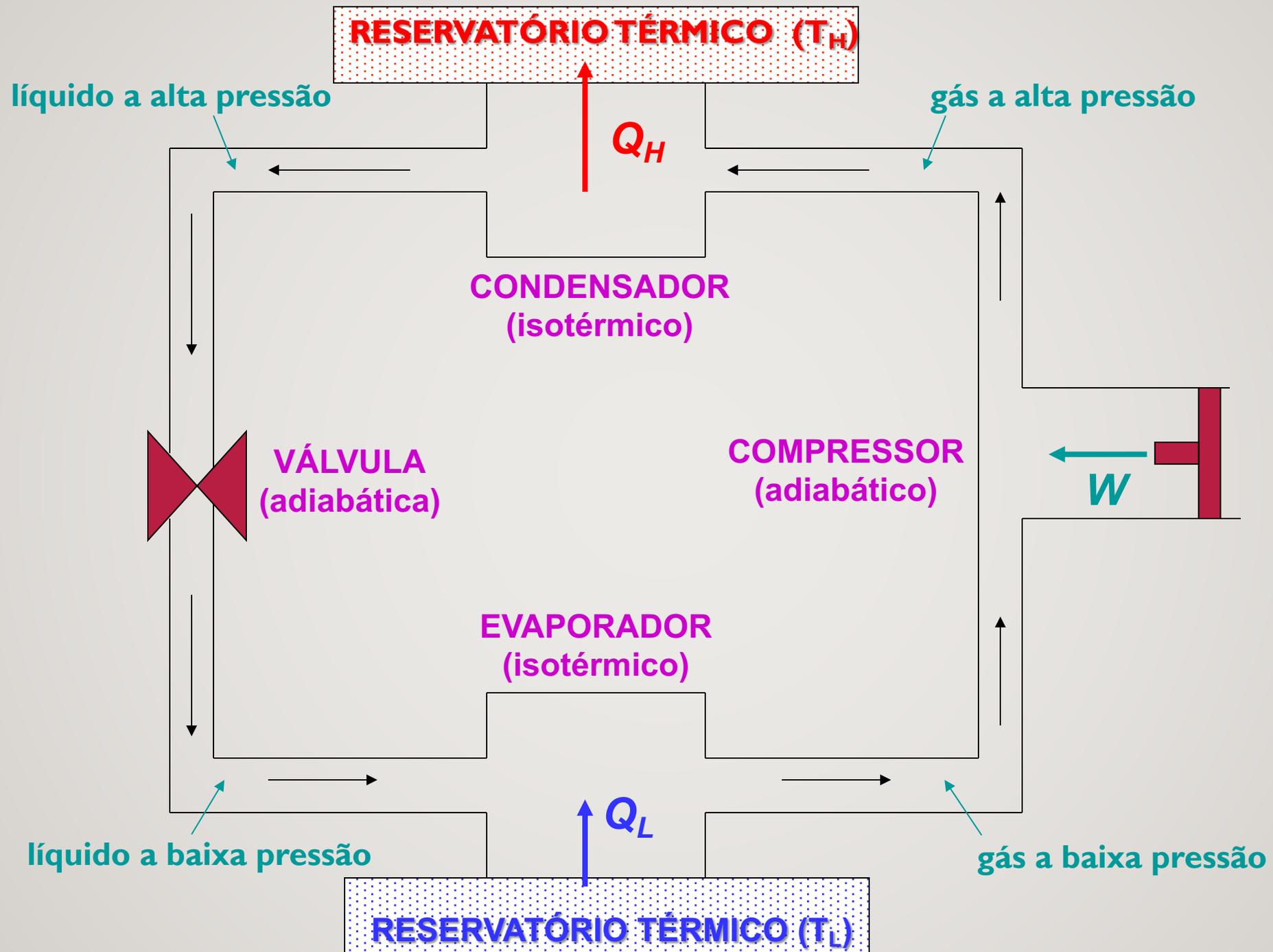
Posto que irreversibilidades diminuem o rendimento:



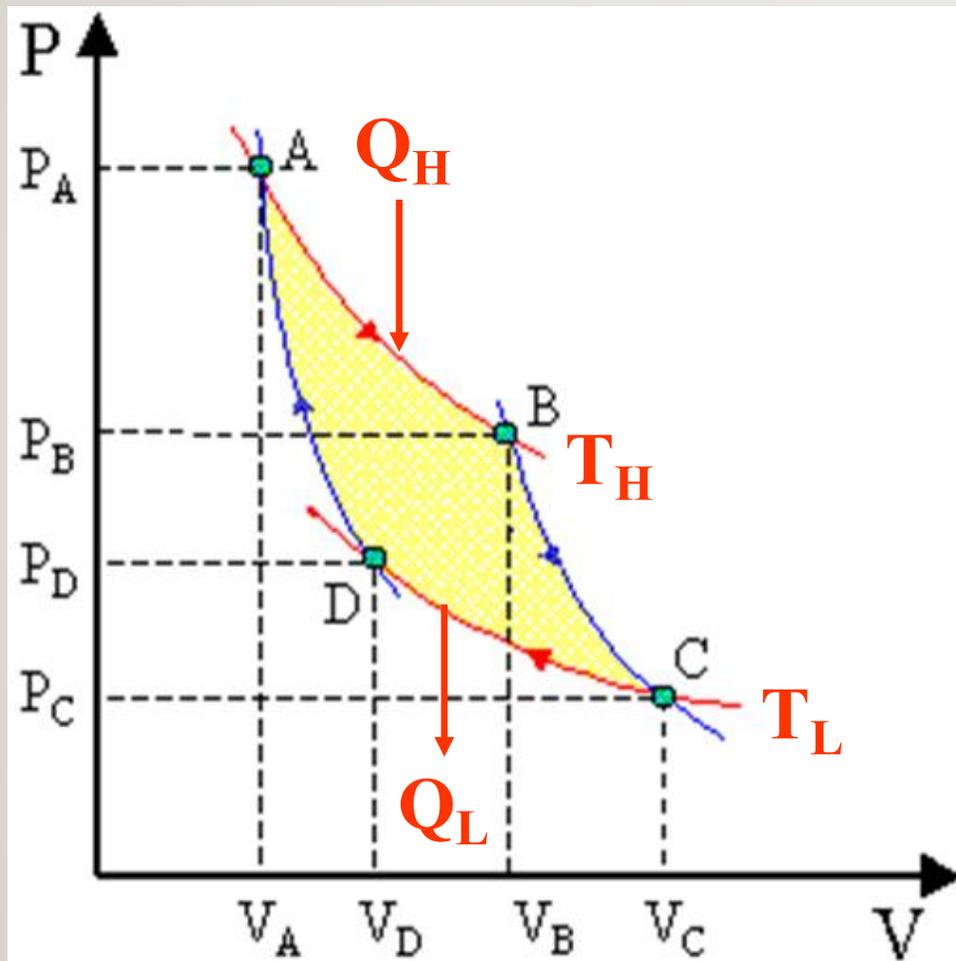
Ciclo composto por **processos reversíveis**:

- Se houver **variação de volume** \Rightarrow **ISOTÉRMICA**
- Se houver **variação de temperatura** \Rightarrow **ADIABÁTICA**





CICLO DE CARNOT (motor térmico)



Proposições sobre a eficiência

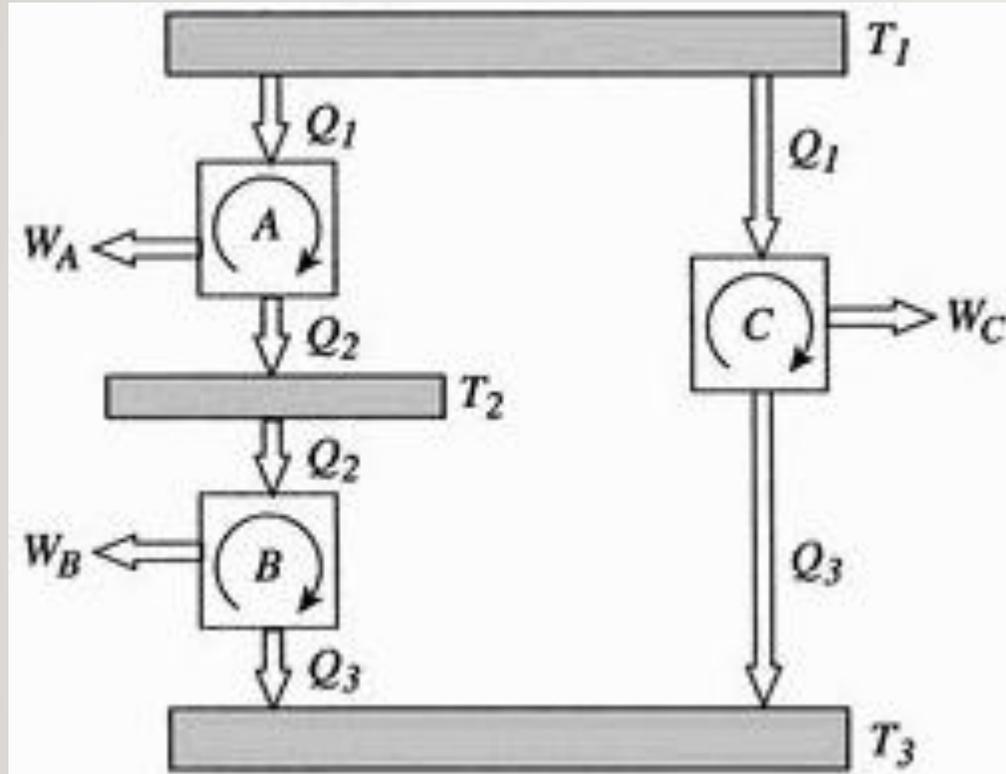
- É impossível p/ outro motor operando entre os mesmos reservatórios térmicos ser mais eficiente que o motor de Carnot
- Todos os motores de Carnot operando entre os mesmos reservatórios térmicos têm a mesma eficiência

$$\therefore h_{\text{th,Carnot}} = h_{\text{th}}(T_L, T_H)$$

— isothermas

— adiabáticas

ESCALA TERMODINÂMICA DE TEMPERATURA



“A”, “B”, “C”: *motores de Carnot*

T_1 , T_2 , T_3 : *reservatórios térmicos*

$$\eta_{\text{th}} = \eta_{\text{th}}(T_L, T_H) = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

↓

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

↓

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

↓

$$\varphi(T_L, T_H) = \frac{f(T_L)}{f(T_H)} \Rightarrow \varphi(T_L, T_H) = \frac{T_L}{T_H}$$

↓

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

DESIGUALDADE DE CLAUSIUS

Ciclo "A" → reversível:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{A,L}}{T_L} \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

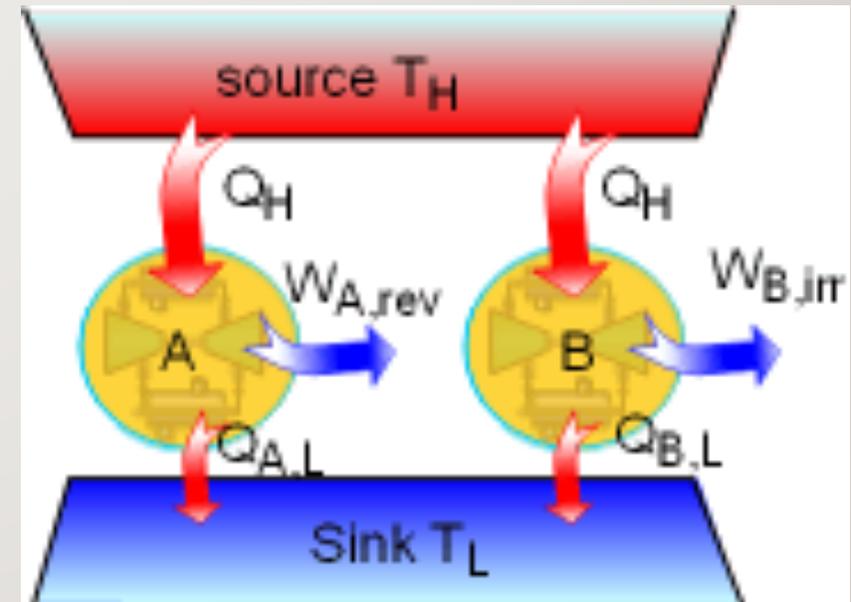
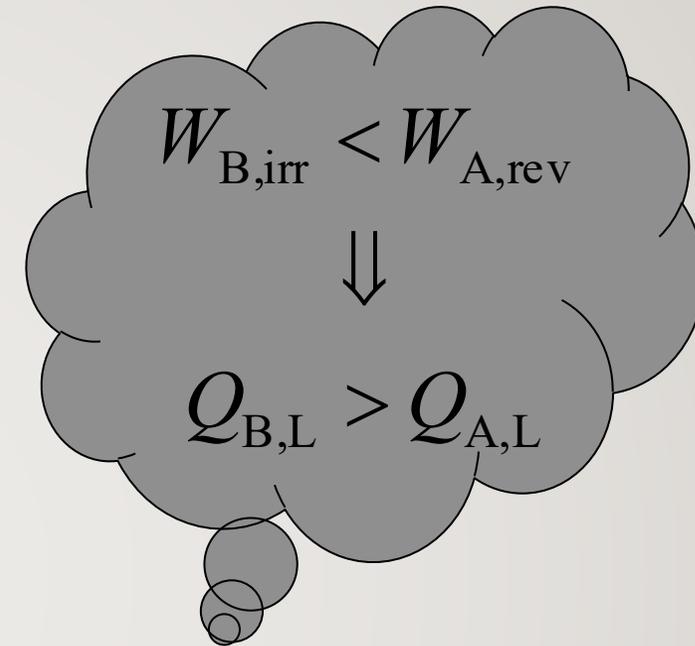
Ciclo "B" → irreversível:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{B,L}}{T_L} \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Desigualdade de Clausius:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \begin{cases} = & \rightarrow \text{reversível} \\ < & \rightarrow \text{irreversível} \end{cases}$$

OBS: idem p/ refrigerador ou bomba de calor



ENTROPIA → DEFINIÇÃO

Desigualdade de Clausius para os ciclos

i-a-f-b-i e **i-c-f-b-i**:

$$\oint_{a-b} \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a + \int_f^i \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b$$

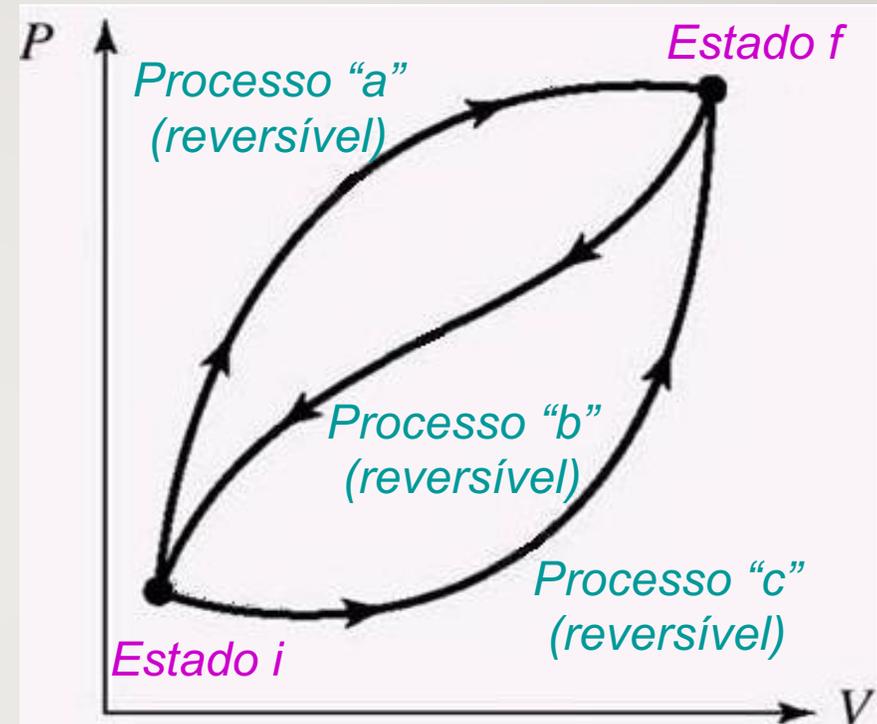
$$- \oint_{c-b} \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c + \int_f^i \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b$$

$$\int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c$$

$\int dQ/T$ **independe do processo** (desde que seja reversível)

$\int (\delta Q/T)_{\text{rev}}$ só depende dos estados "i" e "f" ⇒ **função de ponto**

∴ é uma propriedade → $(\delta Q/T)_{\text{rev}} = dS$, **S**



ENTROPIA → CONSIDERAÇÕES

Varição de entropia: $\Delta S_{i \rightarrow f} = S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$

IMPORTANTE

→ entropia é uma propriedade!

∴ A variação de entropia de uma substância ao mudar do estado “i” ao estado “f” é a mesma para todos os processos, sejam eles reversíveis ou irreversíveis.

A exigência de um processo reversível é apenas para efeitos de cálculo, isto é, para que $dS = S_f - S_i$ possa ser avaliado

ENTROPIA → CONSIDERAÇÕES

Valores p/ entropia específica (s) → tabelas termodinâmicas

- Líquido comprimido/vapor superaquecido → diretamente
- Mistura líquido-vapor (saturação) → emprego do título (x)

$$\therefore s = (1 - x) \cdot s_f + x \cdot s_g \quad \Leftrightarrow \quad s = s_f + x \cdot s_{fg}$$

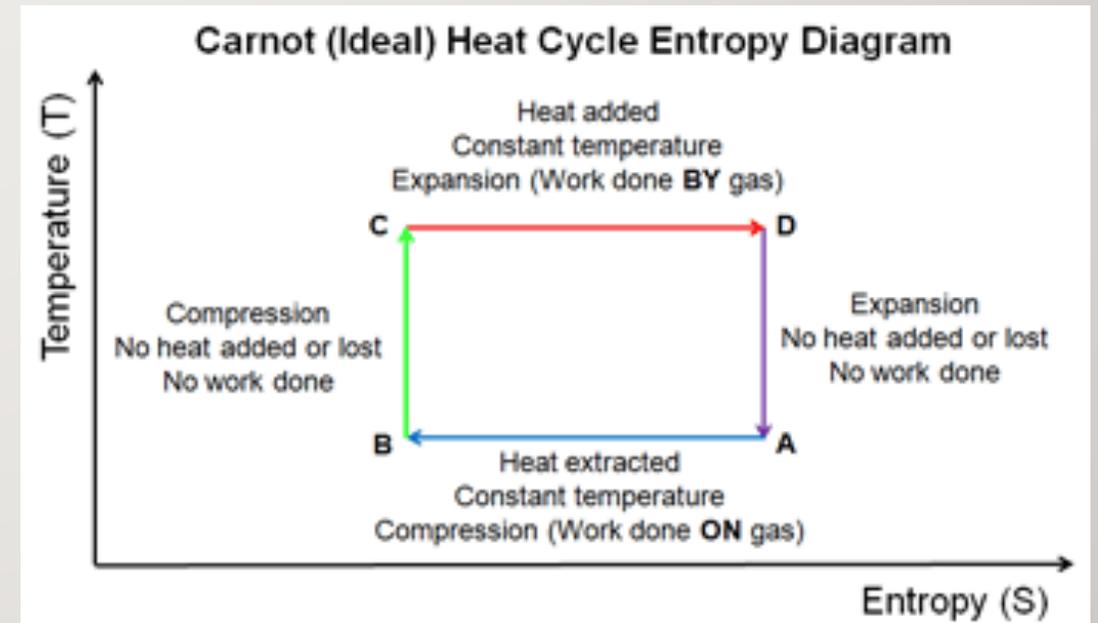
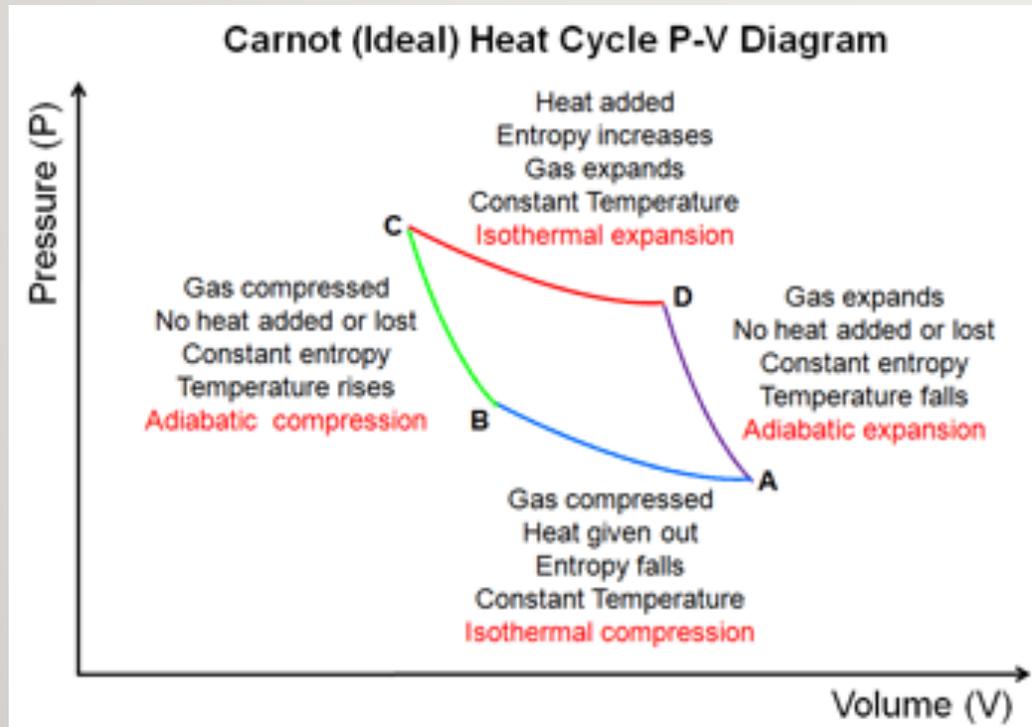
CICLO DE CARNOT: VARIAÇÃO DE ENTROPIA

Transferência de calor isotérmica: $S_f - S_i = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \frac{Q_{i \rightarrow f}}{T}$

Compressão / expansão adiabática: $S_f - S_i = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$



Processo isentrópico: $S = \text{constante} \Rightarrow S_f = S_i$



RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES

Hipóteses: dE_{cin} e dE_{pot} desprezíveis, processo reversível

I^a Lei da Termodinâmica \rightarrow $\boxed{dQ} = dU + \boxed{dW} \rightarrow T dS = dU + P dV$

$T dS$ $P dV$

Pela definição de entalpia: $H = U + PV \rightarrow dH = \boxed{dU + P dV} + V dP$

$T dS$

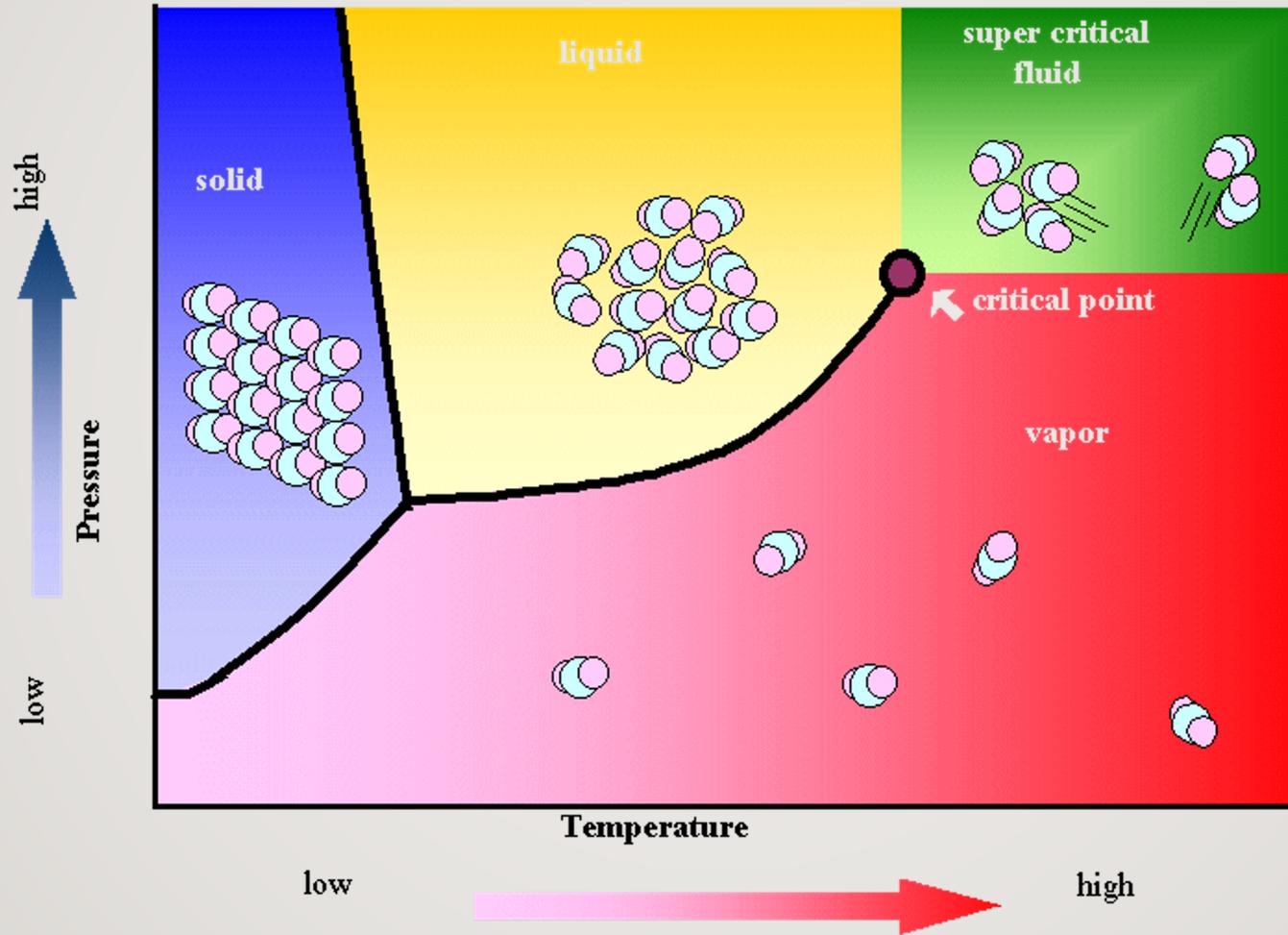
$\therefore T dS = dH - V dP$

RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES

Formulação em termos de grandezas específicas (intensivas):

- **Em base mássica** $\rightarrow T ds = du + P dv$; $T ds = dh - v dP$
- **Em base molar** $\rightarrow T d\tilde{s} = d\tilde{u} + P d\tilde{v}$; $T d\tilde{s} = d\tilde{h} - \tilde{v} dP$

VARIAÇÃO DE ENTROPIA: SÓLIDO / LÍQUIDO



VARIAÇÃO DE ENTROPIA: SÓLIDO / LÍQUIDO

Para sólidos e líquidos:

- v muito baixo $\Rightarrow T ds = dh - v dP \rightarrow T ds \approx dh$
- $dh (= c_p dT) \approx du (= c_v dT) \Rightarrow c_p \approx c_v \rightarrow c$

$$\therefore ds \approx \frac{du}{T} \text{ ou } \frac{dh}{T} \approx \frac{c dT}{T} \Rightarrow s_f - s_i = \int_i^f ds = \int_i^f c \frac{dT}{T}$$

VARIAÇÃO DE ENTROPIA: SÓLIDO / LÍQUIDO

Avaliação da variação de entropia: $ds = s_f - s_i$

- Calor específico **constante** $\Rightarrow s_f - s_i = c \ln \frac{T_f}{T_i}$

- Calor específico **variável** $\Rightarrow s_f - s_i = \int_i^f \frac{c(T)}{T} dT$

VARIAÇÃO DE ENTROPIA: GÁS IDEAL

Avaliação em termos da energia interna $\rightarrow du = c_v dT$

• Equação de estado $\rightarrow P v = R_{\text{gas}} T \Rightarrow P / T = R_{\text{gas}} / v$

• Relação entre propriedades $\rightarrow T ds = du + P dv$

$$\therefore ds = c_v \frac{dT}{T} + R_{\text{gas}} \frac{dv}{v} \quad \xrightarrow{\int} \quad s_f - s_i = \int_i^f c_v \frac{dT}{T} + R_{\text{gas}} \ln \frac{v_f}{v_i}$$

VARIAÇÃO DE ENTROPIA: GÁS IDEAL

Avaliação em termos da entalpia $\rightarrow dh = c_p dT$

- Equação de estado $\rightarrow P v = R_{\text{gas}} T \Rightarrow v / T = R_{\text{gas}} / P$
- Relação entre propriedades $\rightarrow T ds = dh - v dP$

$$\therefore ds = c_p \frac{dT}{T} - R_{\text{gas}} \frac{dP}{P} \quad \xrightarrow{\int} \quad s_f - s_i = \int_i^f c_p \frac{dT}{T} - R_{\text{gas}} \ln \frac{P_f}{P_i}$$

VARIAÇÃO DE ENTROPIA: GÁS IDEAL

Avaliação da variação de entropia: $ds = s_f - s_i$

- Calor específico **constante**

$$s_f - s_i = c_v \ln \frac{T_f}{T_i} + R_{\text{gas}} \ln \frac{v_f}{v_i} \quad , \quad s_f - s_i = c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - R_{\text{gas}} \ln \frac{P_f}{P_i}$$

- Calor específico **variável** → uso de expressão analítica

$$s_f - s_i = \int_i^f \frac{c_v(T)}{T} dT + R_{\text{gas}} \ln \frac{v_f}{v_i} \quad , \quad s_f - s_i = \int_i^f \frac{c_p(T)}{T} dT - R_{\text{gas}} \ln \frac{P_f}{P_i}$$

GÁS IDEAL EM PROCESSO ISENTRÓPICO

DEFINIÇÃO → razão entre calores específicos: $k = c_p/c_v$

$$\text{Lembrando que: } c_p - c_v = R_{\text{gas}} \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} \div c_v \quad \rightarrow \quad c_v = \frac{R_{\text{gas}}}{k-1} \\ \div c_p \quad \rightarrow \quad c_p = \frac{kR_{\text{gas}}}{k-1} \end{array} \right.$$

GÁS IDEAL EM PROCESSO ISENTRÓPICO

Considerando um gás ideal:

- **Processo isentrópico** $\rightarrow T ds = du + P dv \Rightarrow 0 = c_v dT + P dv$
- **Equação de estado** $\rightarrow P v = R_{\text{gas}} T \Rightarrow dT = (P dv + v dP) / R_{\text{gas}}$



$$\frac{dP}{P} + k \frac{dv}{v} = 0 \xrightarrow{k=\text{constante}} P v^k = \text{constante}$$

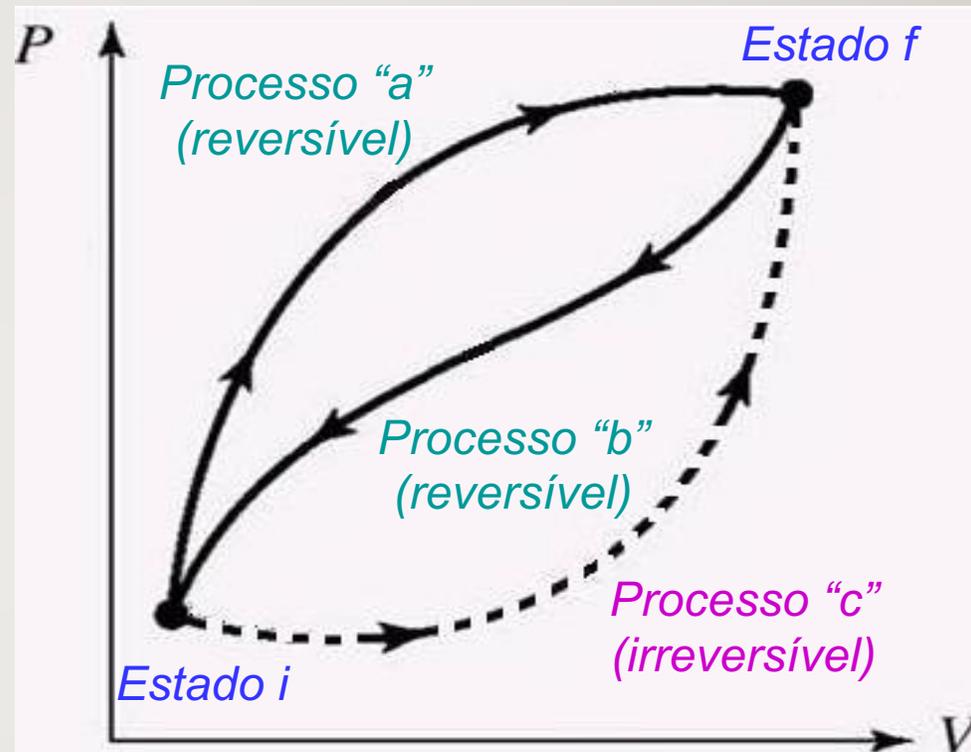
ENTROPIA E 2ª LEI → SISTEMA FECHADO

Desigualdade de Clausius p/ os ciclos reversível e irreversível:

$$\oint_{a-b} \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a + \int_f^i \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0$$

$$\oint_{c-b} \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c + \int_f^i \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b < 0$$

$$\int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a > \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c \Rightarrow \int_i^f dS_a > \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c$$



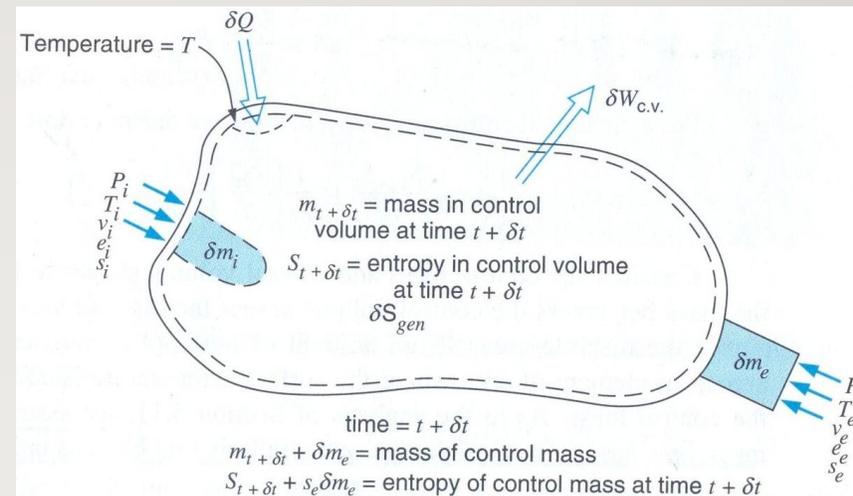
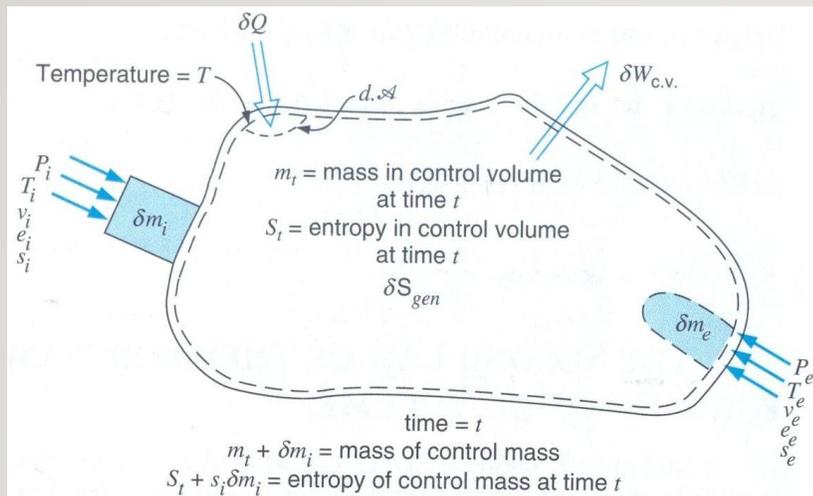
$$\therefore dS \geq \frac{\delta Q}{T} \xrightarrow{\int} \Delta S = S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} = \rightarrow \text{reversível} \\ > \rightarrow \text{irreversível} \end{cases}$$

Geração de entropia (S_g):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \boxed{\delta S_g} \xrightarrow{\int} \Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + S_{g,i \rightarrow f}$$

≥ 0

ENTROPIA E 2ª LEI → SISTEMA ABERTO



2ª Lei da Termodinâmica: $dS = S_{t+dt} - S_t = \boxed{dQ/T} + \boxed{dS_g}$

SC todo **VC todo**

$\lim \delta t \rightarrow 0 :$ $\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum_{SC} \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_g + \dot{m}_{entra} S_{entra} - \dot{m}_{sai} S_{sai}$

várias entradas e várias saídas: $\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum_{SC} \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_g + \sum_{entra} \dot{m}s - \sum_{sai} \dot{m}s$

2ª LEI SISTEMA ABERTO: REGIME PERMANENTE

(∴ **NÃO** se aplica para transientes)

Hipóteses simplificadoras:

• Não há variação de massa / entropia → $dm_{VC}/dt = 0 = dS_{VC}/dt$

• Fluxos mássicos (+ estados) e taxas invariáveis (no tempo)

várias entradas e
várias saídas:

$$\sum_{\text{entra}} \dot{m} = \sum_{\text{sai}} \dot{m} \quad , \quad \sum_{SC} \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_g + \sum_{\text{entra}} \dot{m}s = \sum_{\text{sai}} \dot{m}s$$

1 entrada
e 1 saída:

$$\dot{m}_{\text{entra}} = \dot{m}_{\text{sai}} = \dot{m} \quad , \quad \sum_{SC} \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_g + \dot{m}_{\text{entra}} s_{\text{entra}} = \dot{m}_{\text{sai}} s_{\text{sai}}$$

$$\div \dot{m} \quad \xrightarrow{q = \dot{Q}/\dot{m} \quad , \quad s_g = \dot{S}_g/\dot{m}} \quad \sum_{SC} q/T + s_g + s_{\text{entra}} = s_{\text{sai}}$$

+

adiabático:

$$q = 0 \quad \Rightarrow \quad s_g + s_{\text{entra}} = s_{\text{sai}} \quad \Rightarrow \quad s_{\text{sai}} \geq s_{\text{entra}}$$

2ª LEI SISTEMA ABERTO: REGIME TRANSIENTE

Hipóteses simplificadoras (\leftrightarrow aproximação preliminar):

- Massa e entropia uniformes no VC mas variam c/ o tempo
- Fluxos mássicos c/ estados invariáveis no tempo ou médios

Conservação de massa:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_{entra} - \sum \dot{m}_{sai} \xrightarrow{\int_i^f dt} (m_f - m_i)_{VC} = \sum m_{entra} - \sum m_{sai}$$

2ª Lei da Termodinâmica:

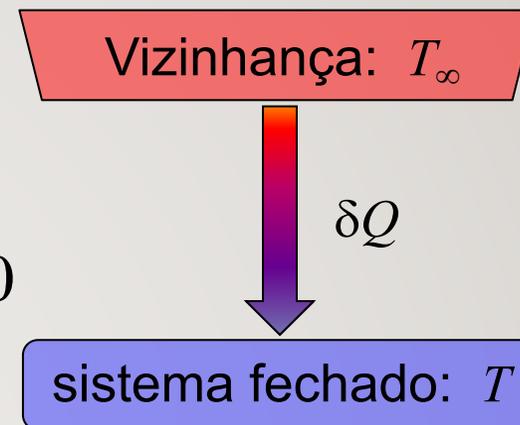
$$\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum_{SC} (\dot{Q}/T) + \dot{S}_g + \sum_{entra} \dot{m}s - \sum_{sai} \dot{m}s$$

$$S = ms \quad \downarrow \quad \int_i^f dt$$

$$(m_f s_f - m_i s_i)_{VC} = \int_i^f (\dot{Q}_{VC}/T) dt + \dot{S}_{g,i \rightarrow f} + \sum_{entra} ms - \sum_{sai} ms$$

PRINCÍPIO DO AUMENTO DA ENTROPIA

- **Sistema:** $dS_{mc} = \delta Q/T + S_{g,int}$
- **Vizinhança:** $dS_{viz} = -\delta Q/T_\infty$
- **Total:** $dS_{total} = dS_{mc} + dS_{viz} = S_{g,int} + \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\infty} \right) \geq 0$
 $\therefore dS_{total} = dS_{mc} + dS_{viz} = S_{g,int} + S_{g,ext} \geq 0$



- **Sistema:** $\frac{dS_{vc}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{T} + \dot{S}_{g,int} + \sum_{entra} \dot{m}s - \sum_{sai} \dot{m}s$
- **Vizinhança:** $\frac{dS_{viz}}{dt} = -\frac{\dot{Q}_{vc}}{T_\infty} - \sum_{entra} \dot{m}s + \sum_{sai} \dot{m}s$
- **Total:** $\frac{dS_{total}}{dt} = \frac{dS_{vc}}{dt} + \frac{dS_{viz}}{dt} = \dot{S}_{g,int} + \dot{Q}_{vc} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\infty} \right)$
 $\therefore \frac{dS_{total}}{dt} = \frac{dS_{vc}}{dt} + \frac{dS_{viz}}{dt} = \dot{S}_{g,int} + \dot{S}_{g,ext} \geq 0$

