

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



PME 3344

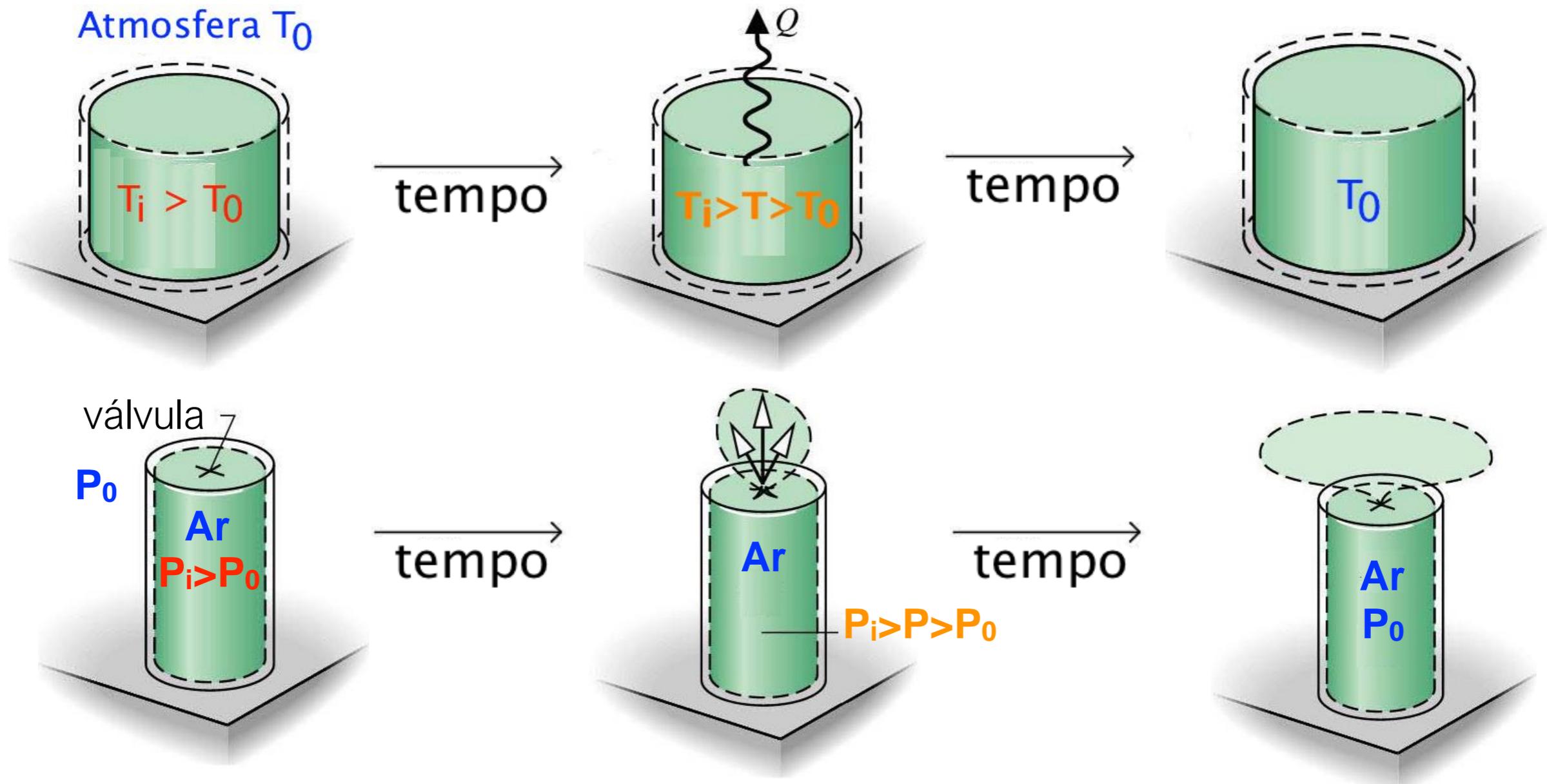
Termodinâmica Aplicada

2ª Lei da Termodinâmica



Introdução

A 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:





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 desse 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.



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:

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

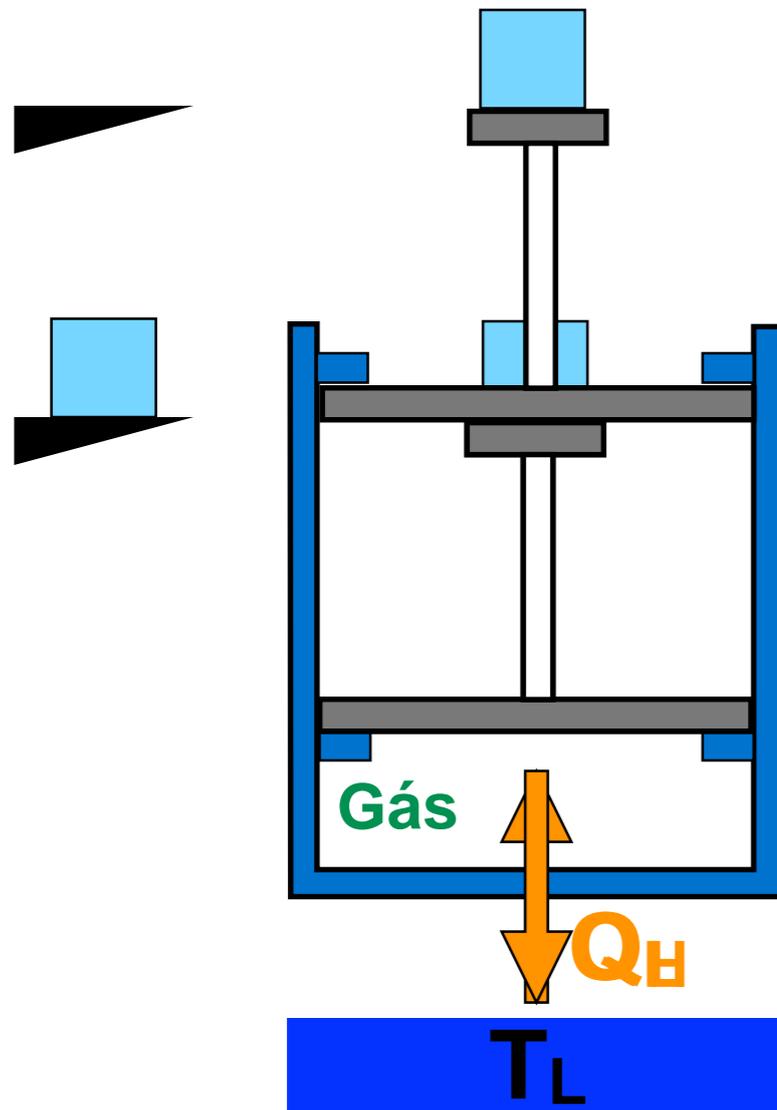
$$W_{\text{ciclo}} = Q_H - Q_L$$

Podemos definir um rendimento:

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

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

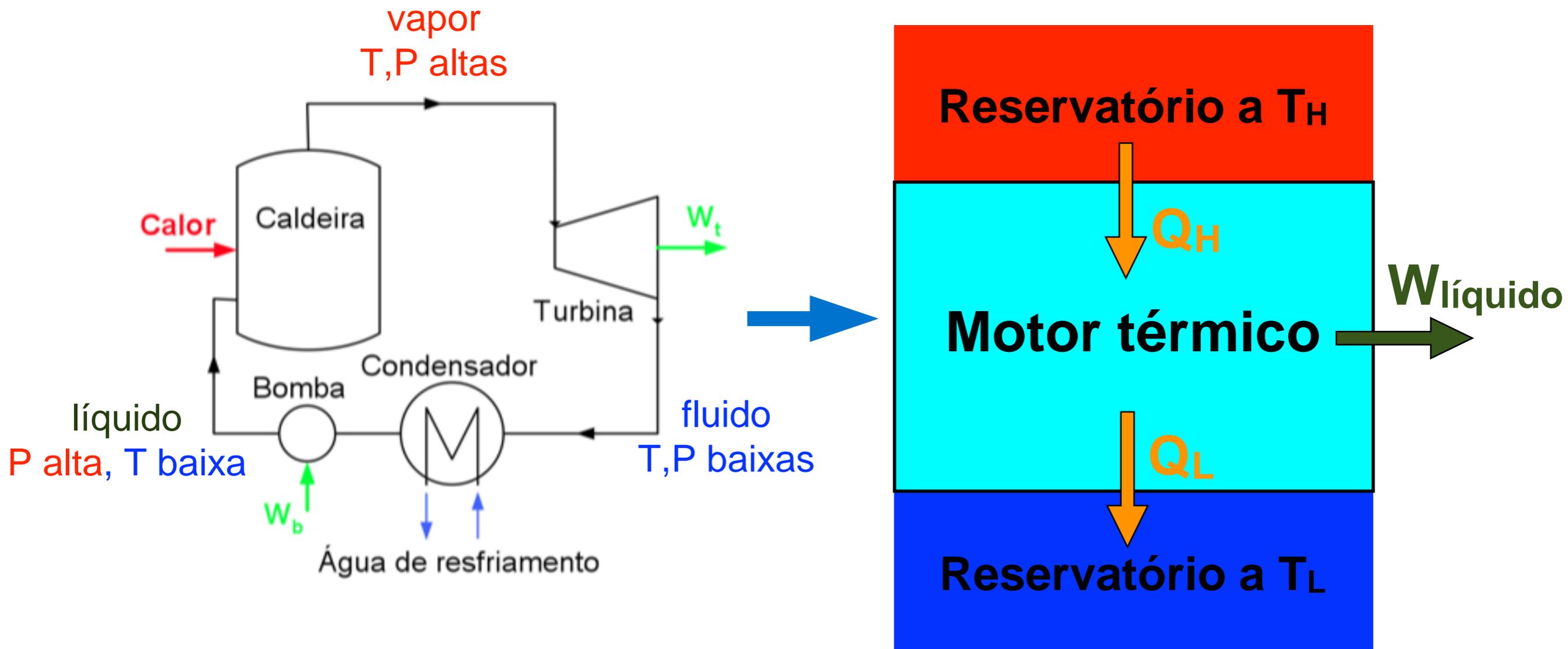
✳ Note que para o motor operar $Q_L \neq 0$, o que significa que $\eta < 1$.





Ciclo motor

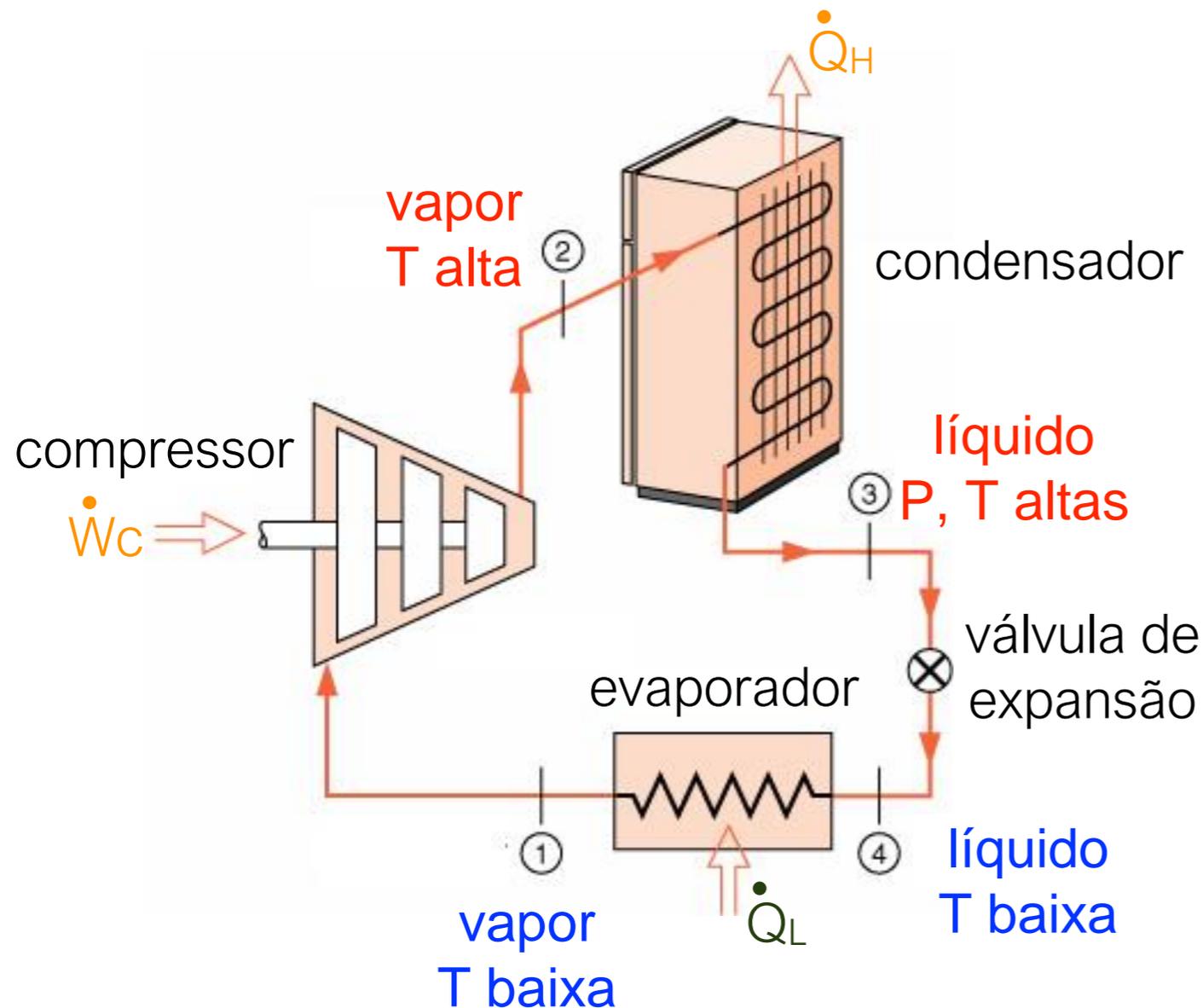
Esquema



★ Podemos trabalhar, também, com potências!



Ciclo de refrigeração



Aplicando a 1ª lei ao refrigerador:

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

$$W_c = Q_H - Q_L$$

Coeficiente de desempenho:

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

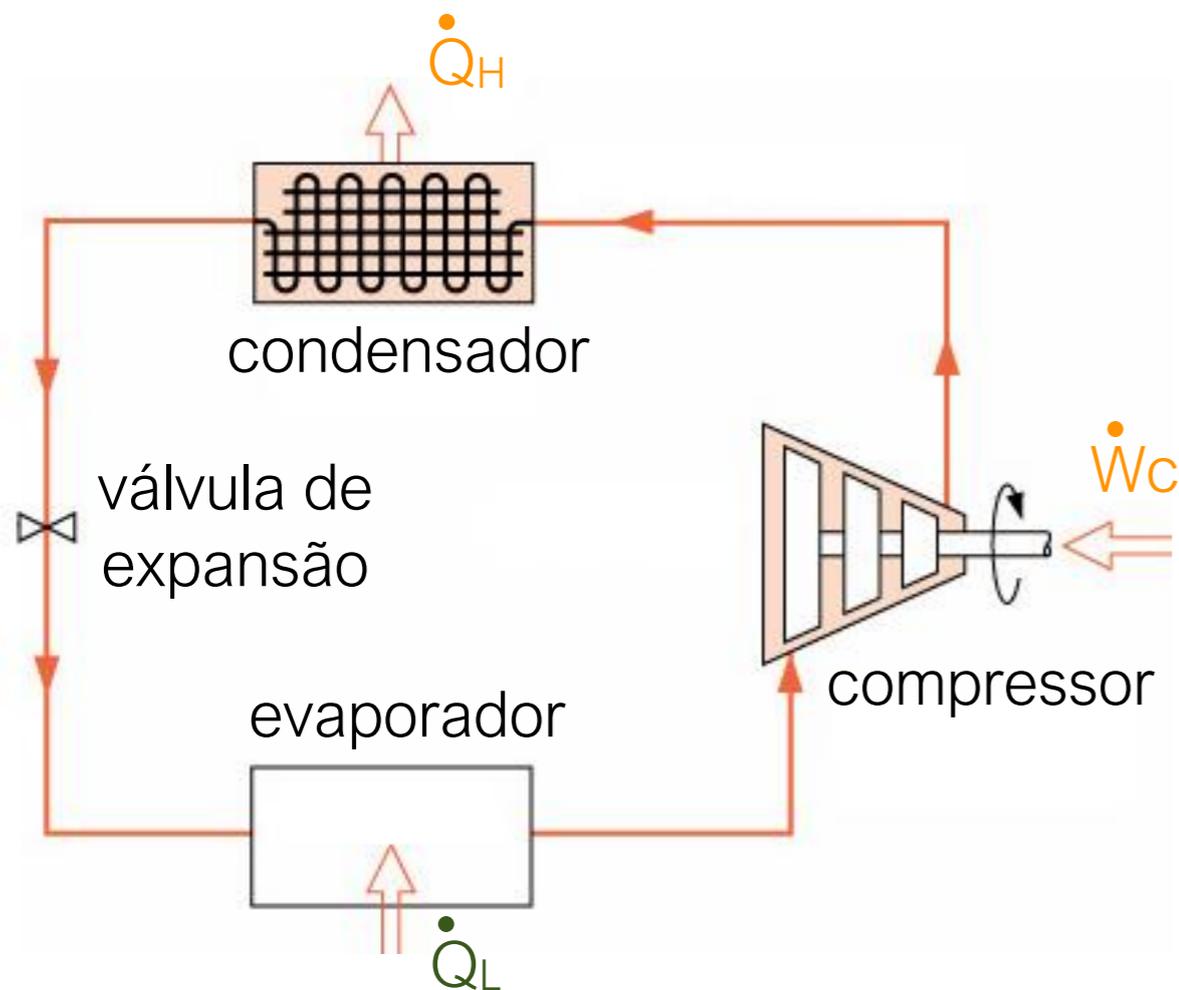
✳ Note que β pode, e de preferência deve, ser maior do que 1.

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



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:

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

$$W_c = Q_H - Q_L$$

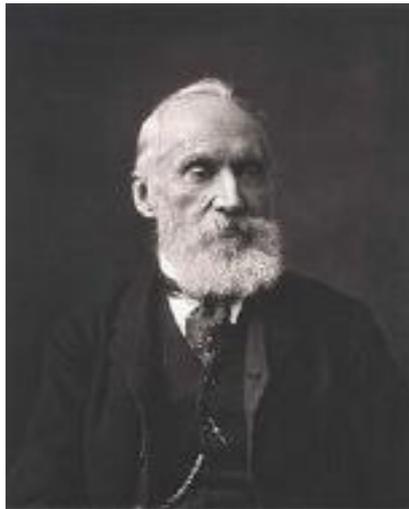
Coeficiente de desempenho:

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

✳ Note que β' é maior do que 1.



Enunciados da 2ª Lei

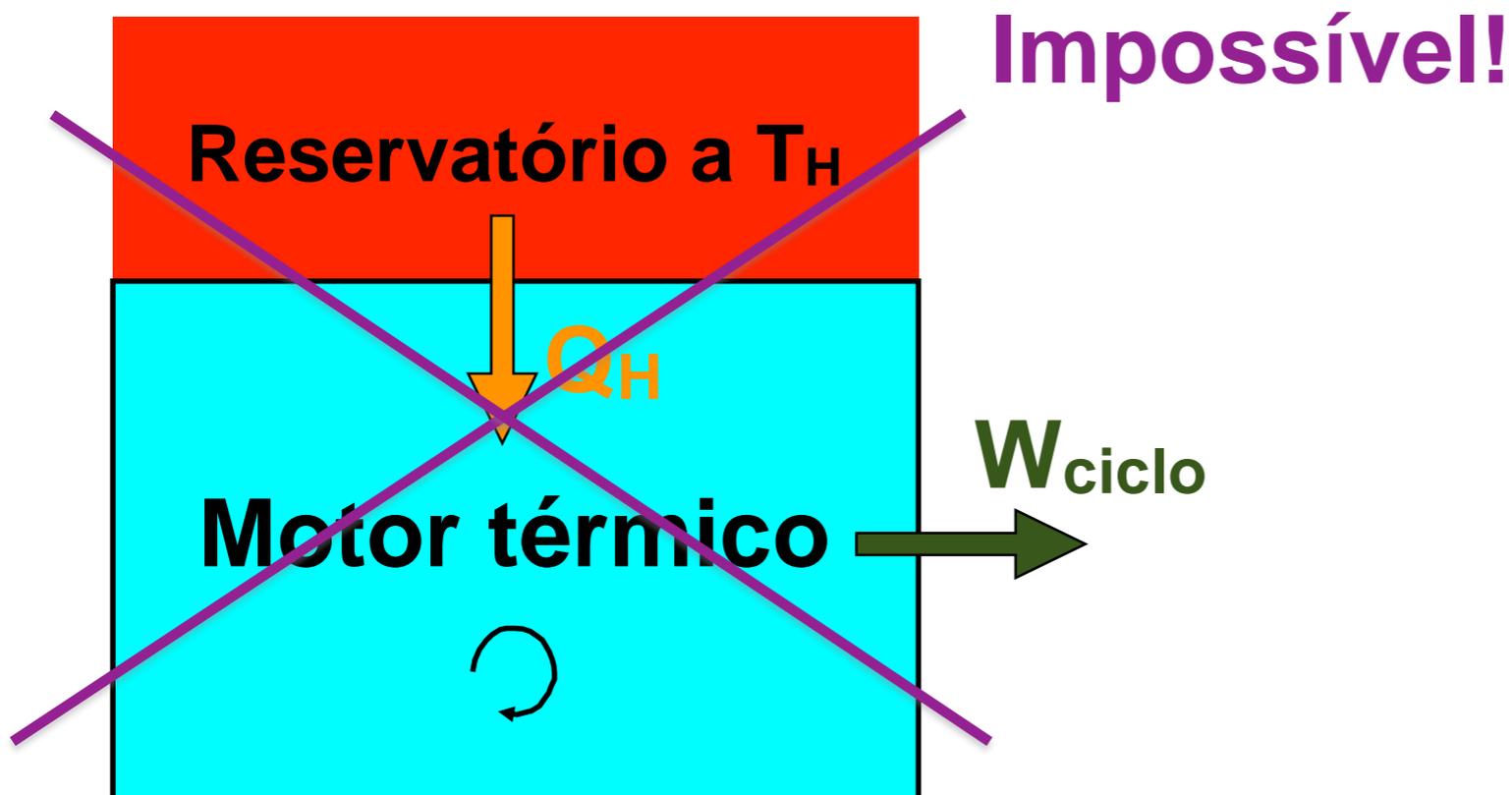


1824-1907

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



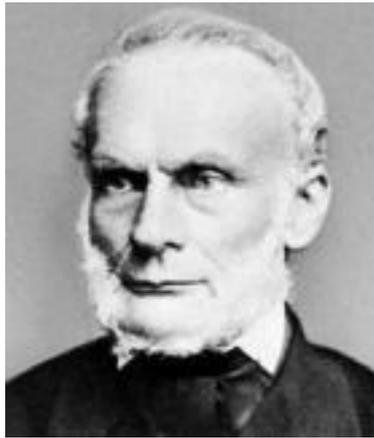
1ª Lei: $W_{ciclo} = Q_{ciclo}$

2ª Lei: ~~$W_{ciclo} \geq 0$~~

$W_{ciclo} \leq 0$

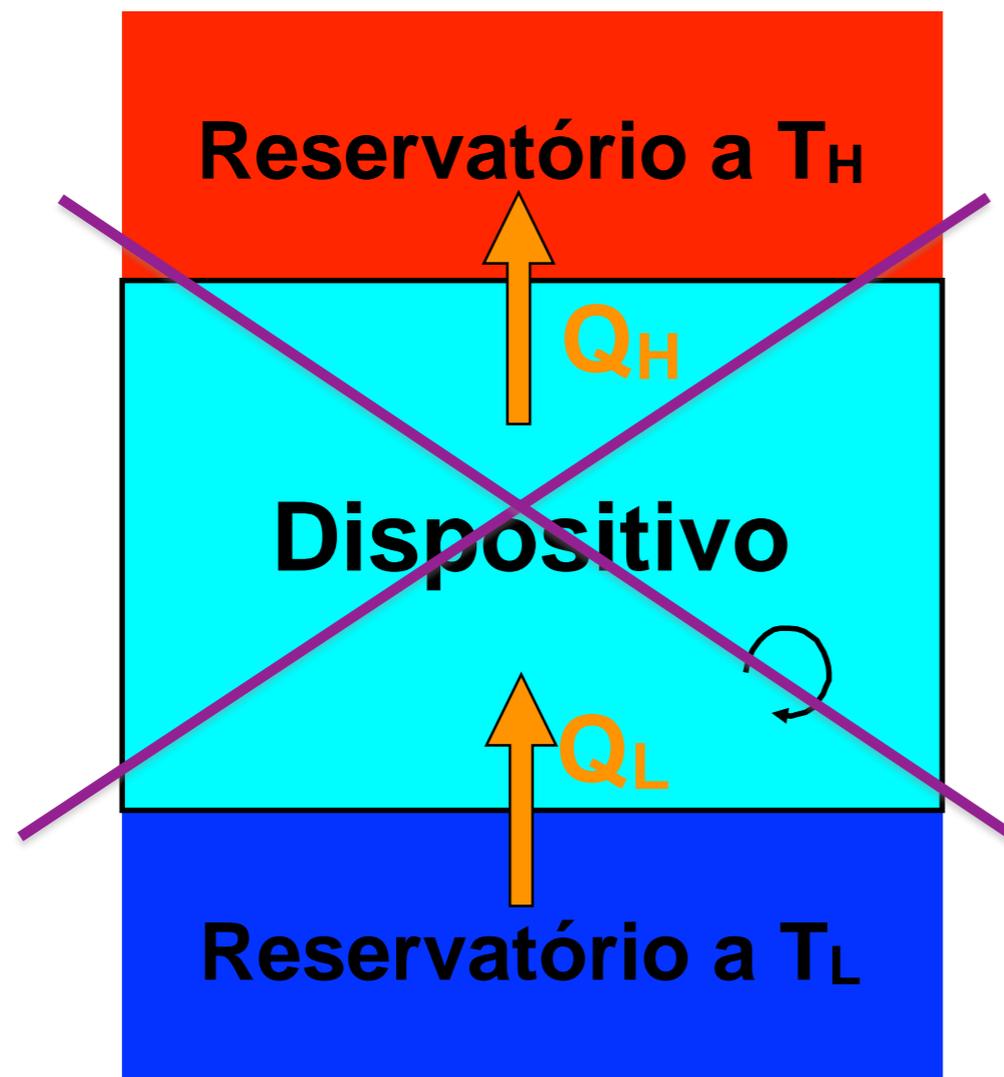


Enunciados da 2ª Lei



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!

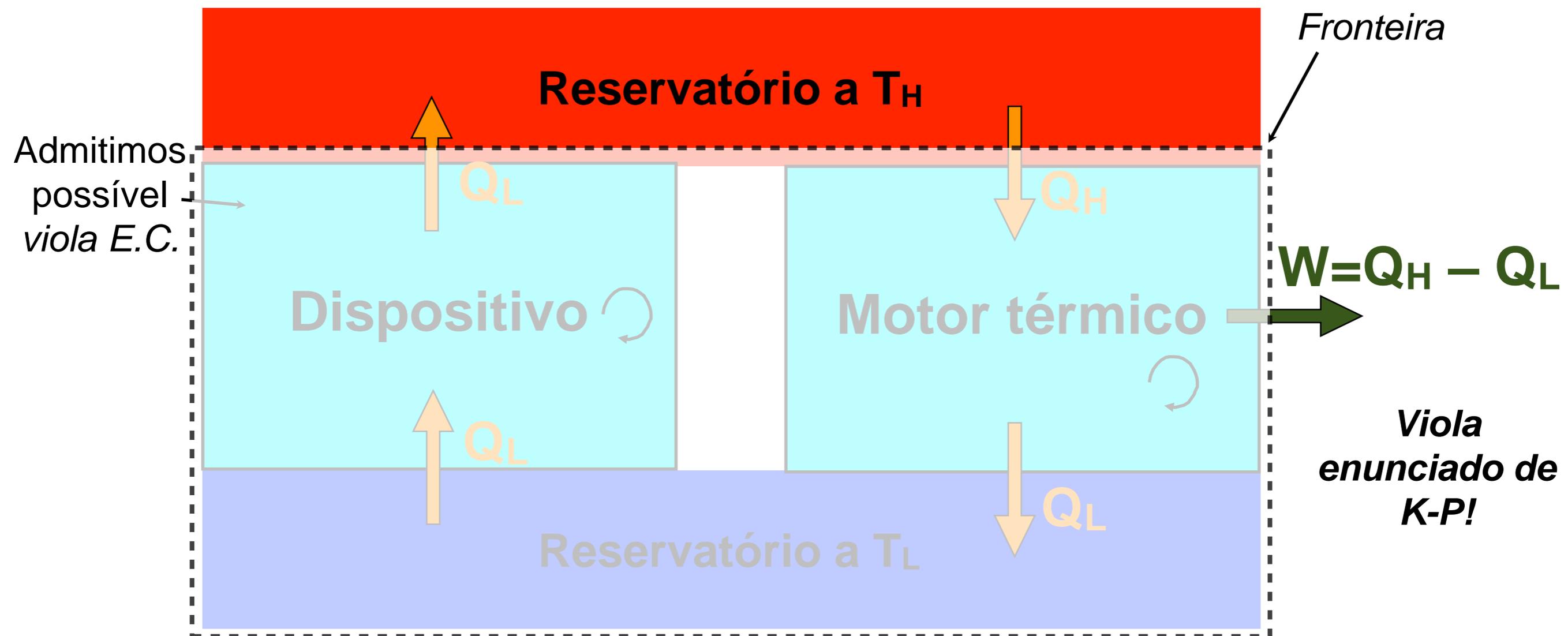
$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } Q_{\text{ciclo}} = Q_{\text{H}} = Q_{\text{L}}$$

$$2^{\text{a}} \text{ Lei: } W_{\text{ciclo}} \leq 0$$



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 Kevin – Planck e vice-versa. Vamos fazer apenas a primeira demonstração.

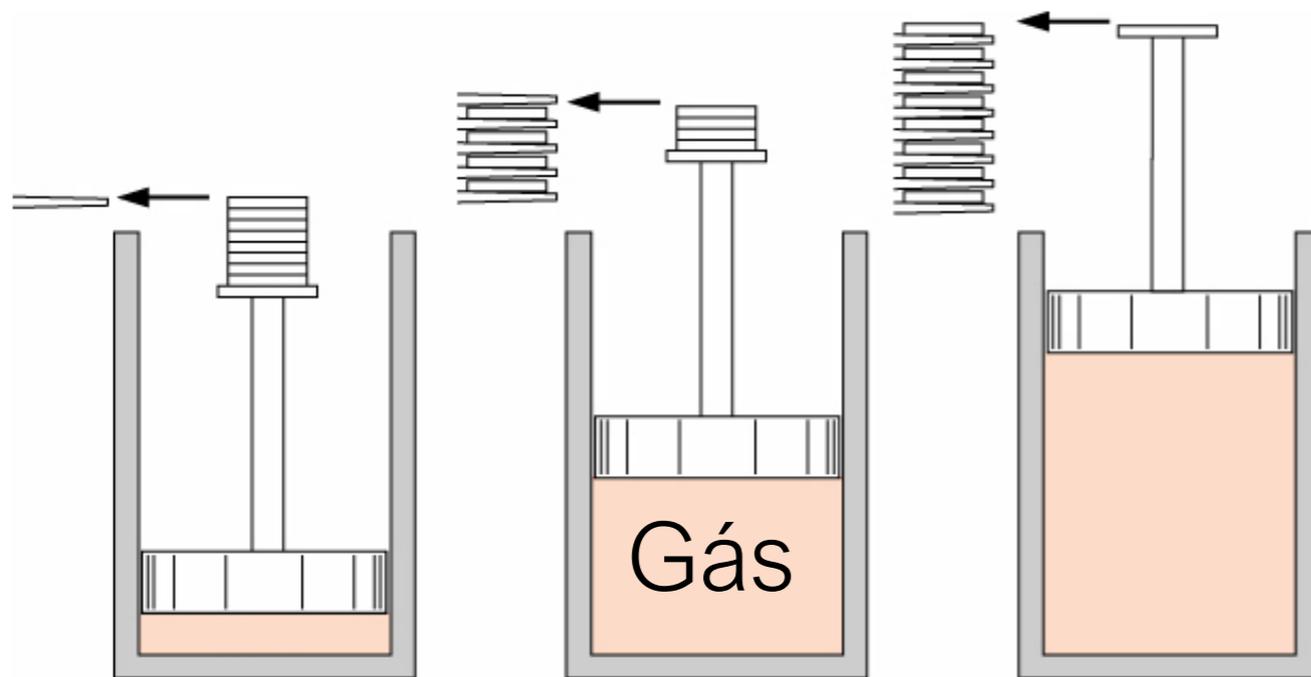




Definição

- ◆ **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 compõem 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).

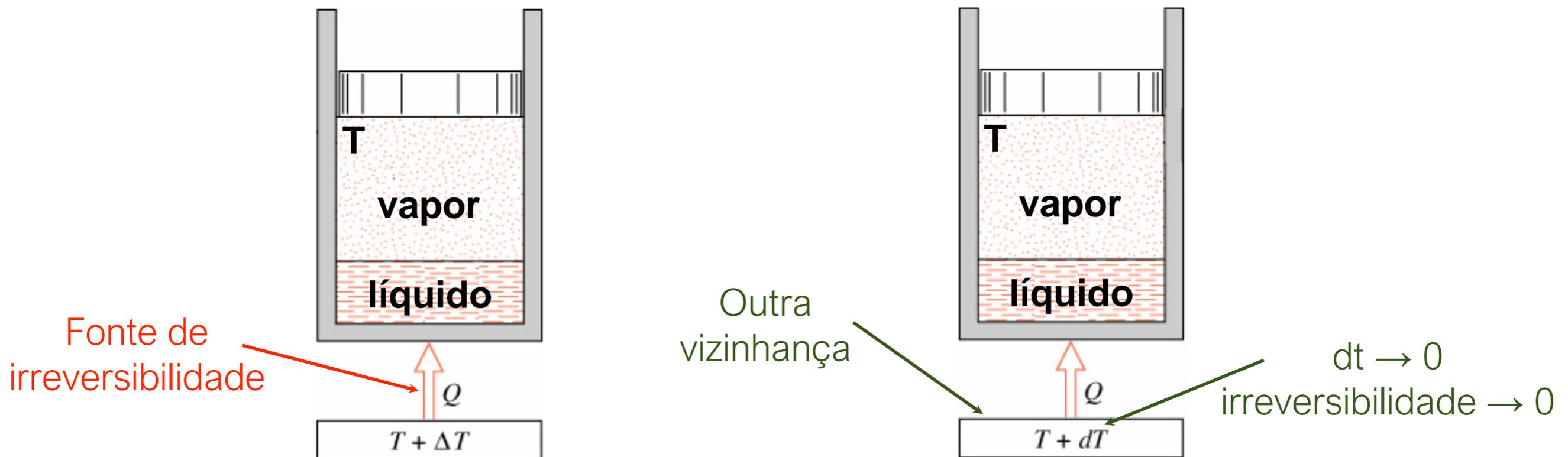


- ★ Expansão não resistida;
- ★ Transferência de calor com diferença de temperatura;
- ★ Atrito;
- ★ Atrito no fluido em escoamento;
- ★ Mistura de duas substâncias;
- ★ Reação química espontânea;
- ★ Efeito Joule.



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

Exemplo (sistema \equiv vapor + líquido):





Os enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius mostram que não é possível construir ciclos termodinâmicos com eficiência térmica de 100%.

Assim, retomando a pergunta do início da aula:

✳ Qual é o valor teórico máximo para a eficiência térmica de um ciclo termodinâmico?



Primeiro Corolário

“A eficiência térmica de um ciclo irreversível é sempre menor que a eficiência térmica de um ciclo reversível quando os dois operam entre os mesmos reservatórios térmicos”

Segundo Corolário

“Todos os ciclos reversíveis operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos tem a mesma eficiência térmica”



Sadi Carnot
1796-1832



Primeiro Corolário

∴ Eficiência Máxima \Rightarrow Eficiência do Ciclo Reversível

Segundo Corolário

- η , β e β' só dependem das temperaturas dos reservatórios térmicos

$$\therefore \left(\frac{Q_L}{Q_H} \right)_{\text{ciclo reversível}} = \left(\frac{T_L}{T_H} \right)_{\text{temperaturas absolutas}}$$

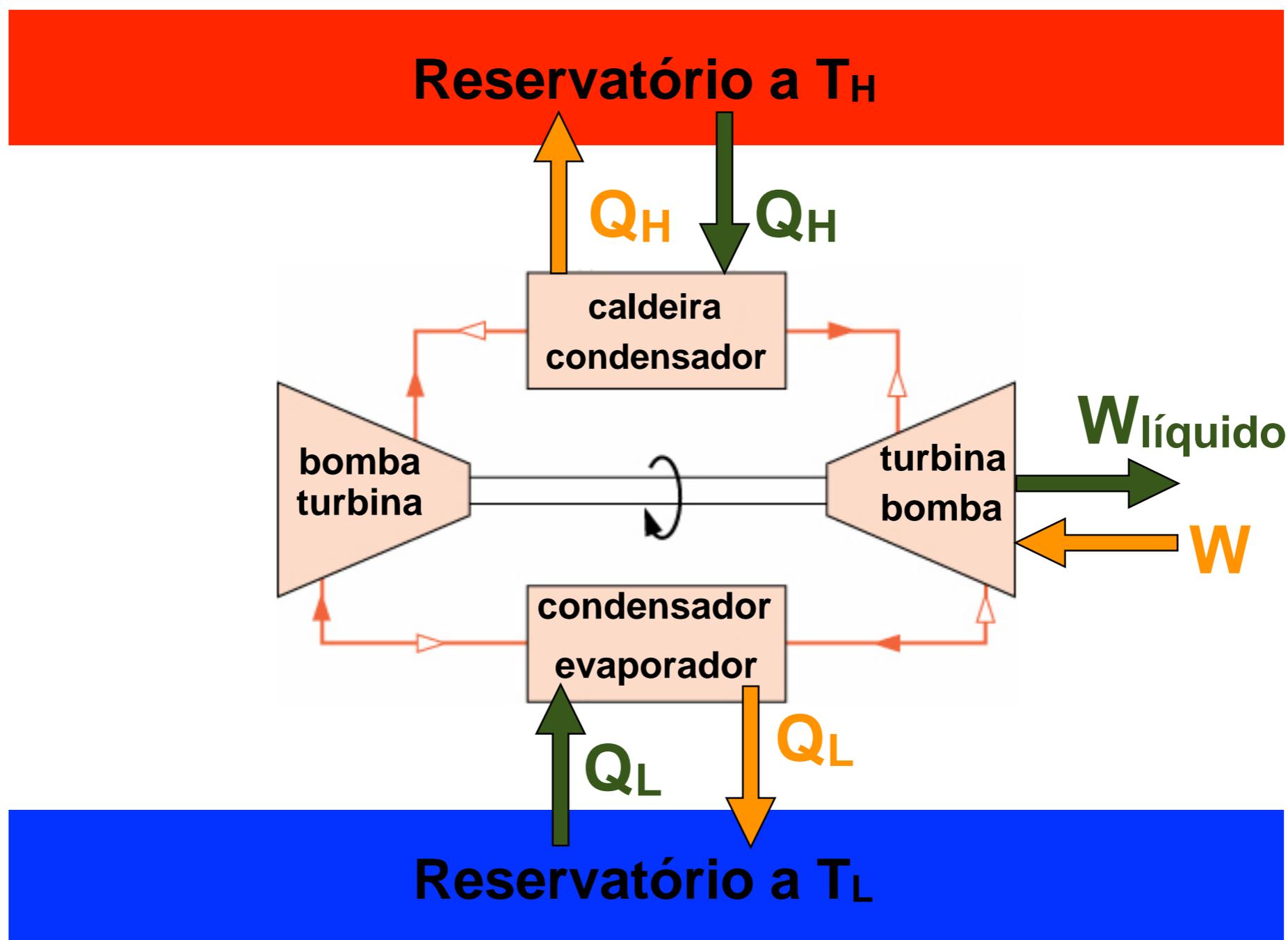


- Ciclo reversível composto por quatro processos.
- Cada estado visitado pelo ciclo é um estado de equilíbrio.
- O sistema pode executar o mesmo ciclo no sentido inverso.



Processos que compõem o ciclo

- ★ **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.





Exercício 1

Vendedores estão apregoando máquinas térmicas excepcionais para operar entre reservatórios térmicos a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com as características apresentadas na tabela ao lado. Verifique se elas são possíveis, e se impossíveis, justifique a causa indicando o enunciado que violam. Existe a necessidade de uma diferença mínima de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para tornar real a transferência de calor entre a máquina e a fonte.

Tipo	Q_H	Q_L	W
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



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 apenas uma delas seja violada para que possamos dizer que a máquina é **impossível!**

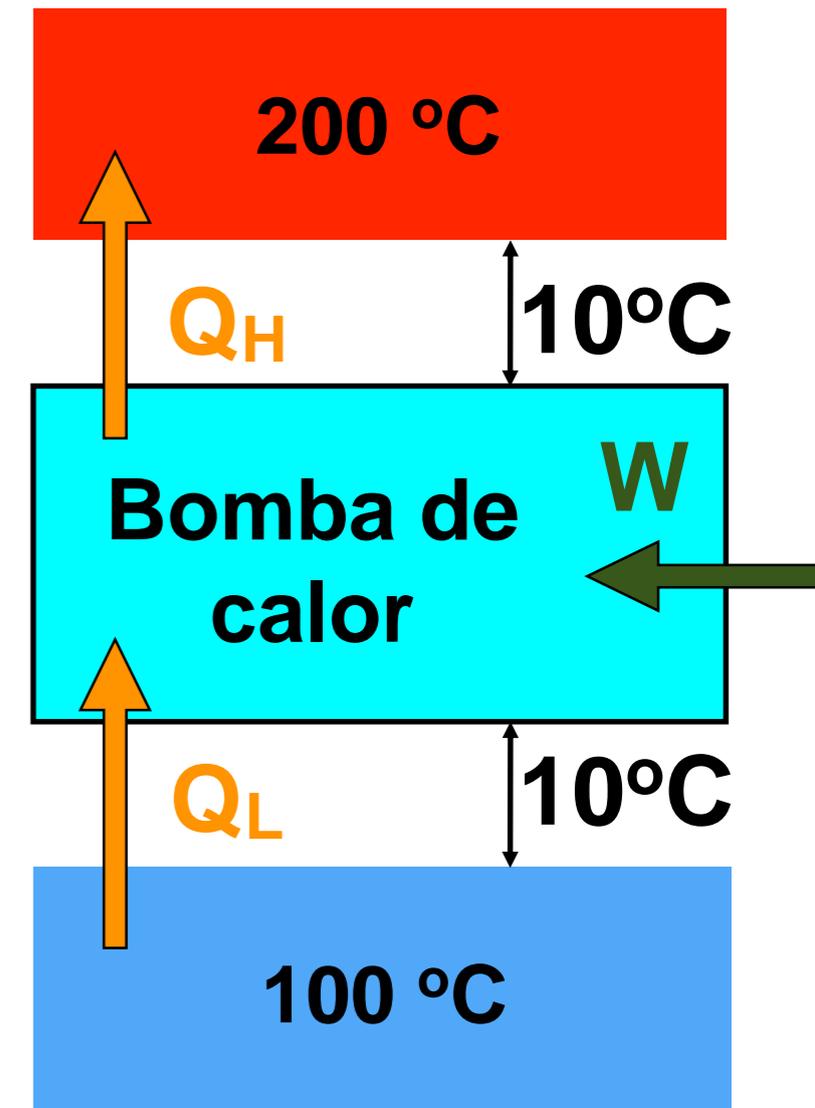
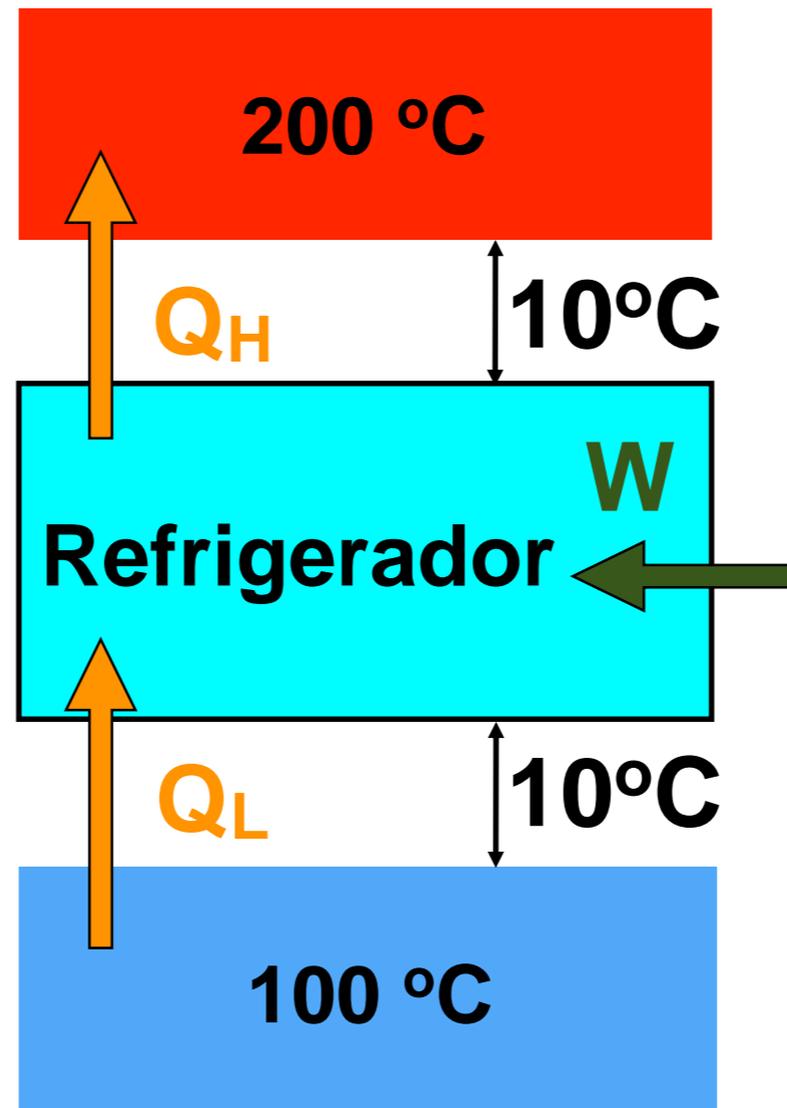
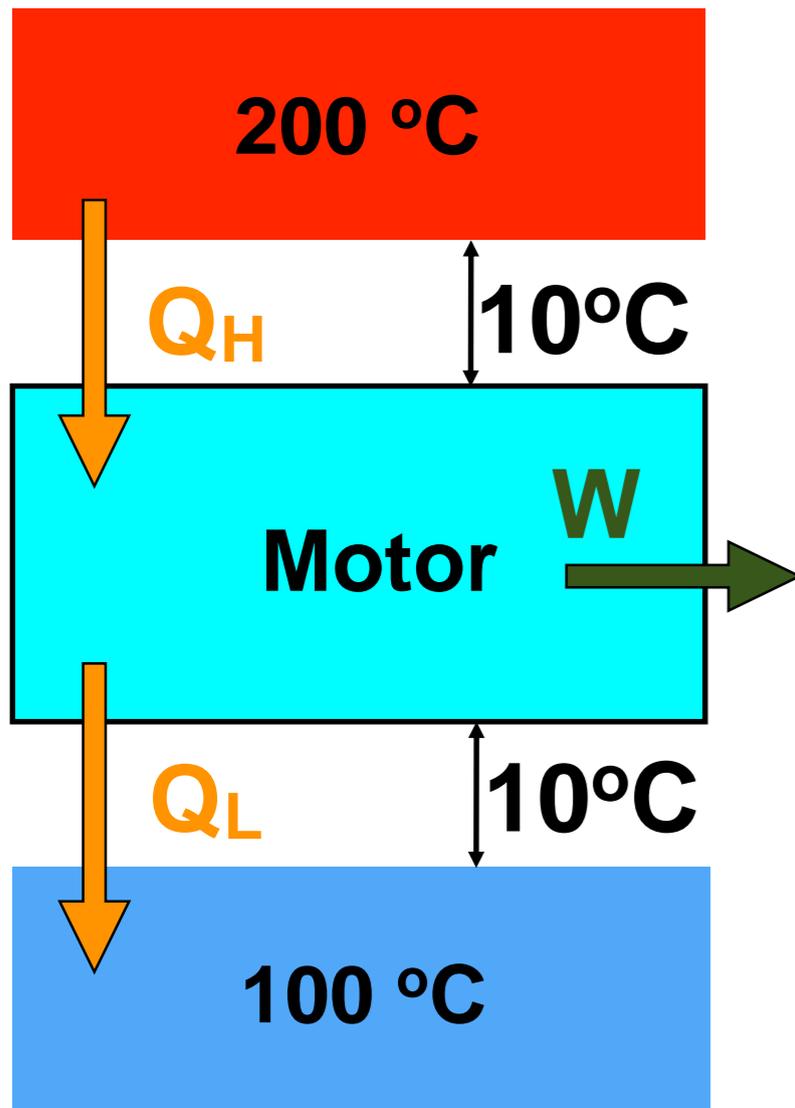
Tipo	Q_H	Q_L	W	Possível?	Por que não?
Bomba de calor	100	76	24		
Motor	100	16	74		
Refrigerador	100	0	100		
Motor	100	85	15		
Motor	100	0	100		
Refrigerador	100	78	22		
Motor	100	100	0		
Motor	100	75	25		
Refrigerador	100	100	0		
Bomba de Calor	100	0	100		



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



$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

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

$$\beta = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

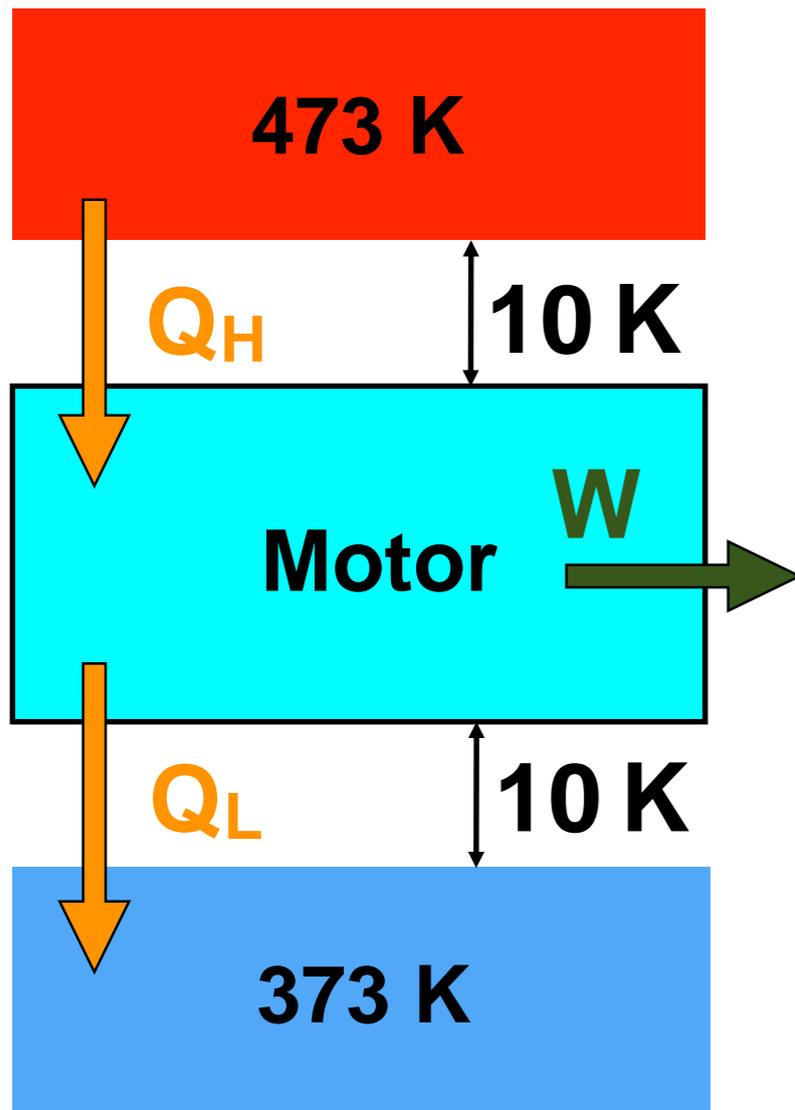
$$\beta_{\text{rev}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

$$\beta' = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}$$

$$\beta'_{\text{rev}} = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$



Exercícios



$$\eta \leq \eta_{\text{rev}}$$

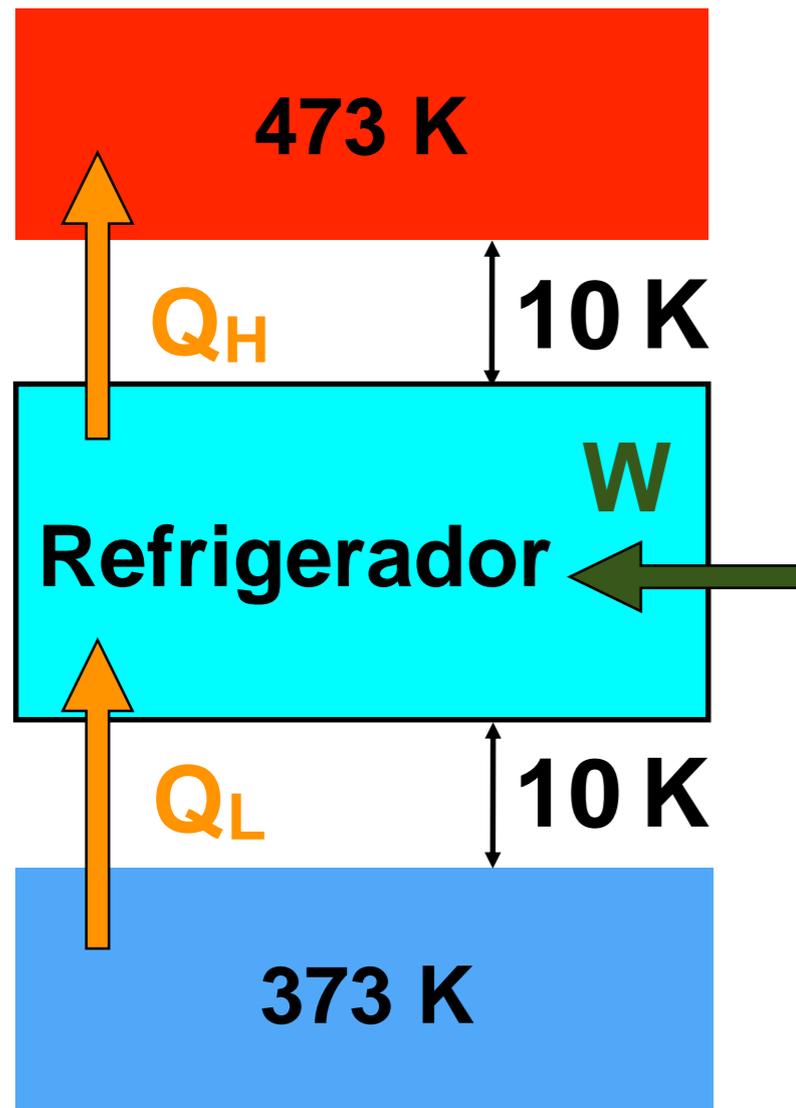
$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

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

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

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



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

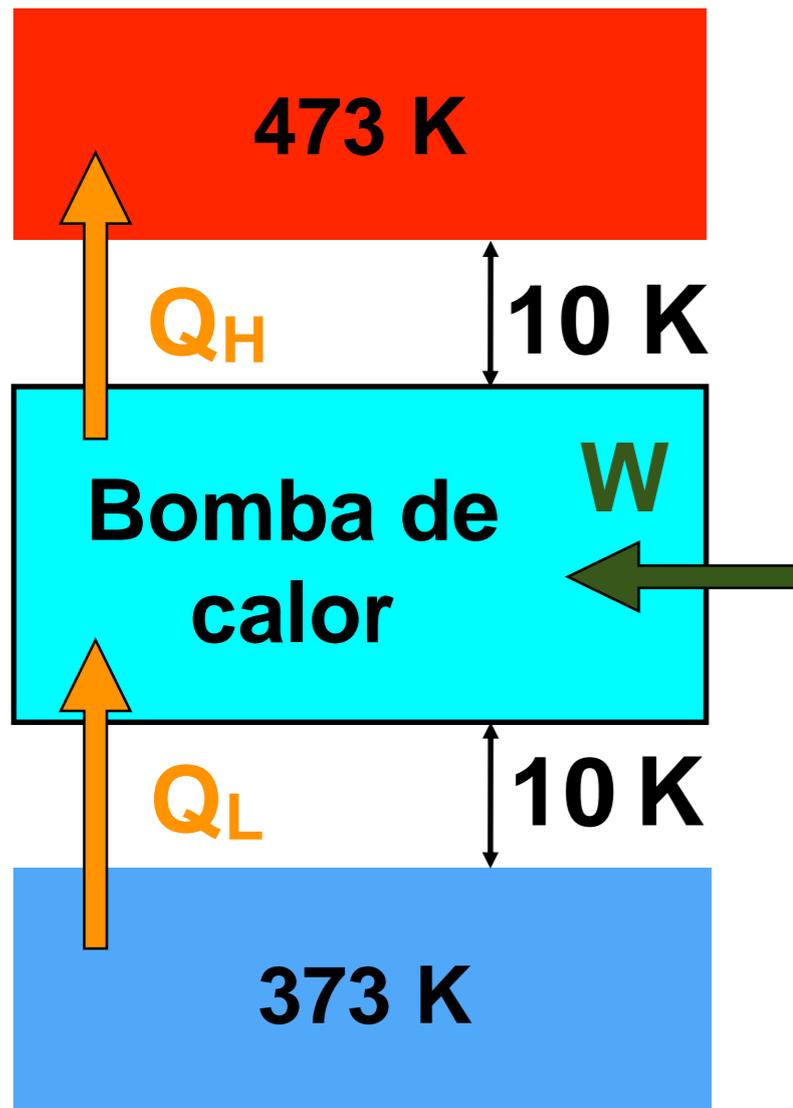
Tipo	Q_H	Q_L	W	β	Possível?
Bomba de calor	100	76	24		
Motor	100	16	74		
Refrigerador	100	0	100	0	Sim
Motor	100	85	15		
Motor	100	0	100		
Refrigerador	100	78	22	3,55	Não
Motor	100	100	0		
Motor	100	75	25		
Refrigerador	100	100	0		Não, Clausius
Bomba de Calor	100	0	100		

$$\beta \leq \beta_{\text{rev}}$$

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

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

Exercícios



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

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

$$\beta' \leq \beta'_{\text{rev}}$$

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

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



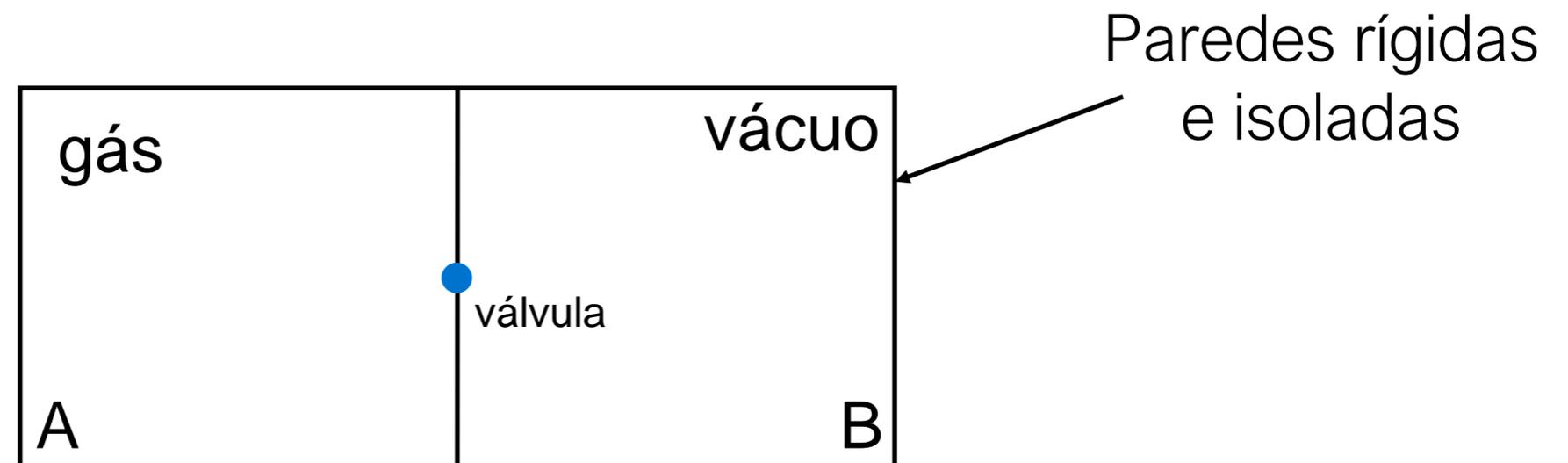
1ª Lei:

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	

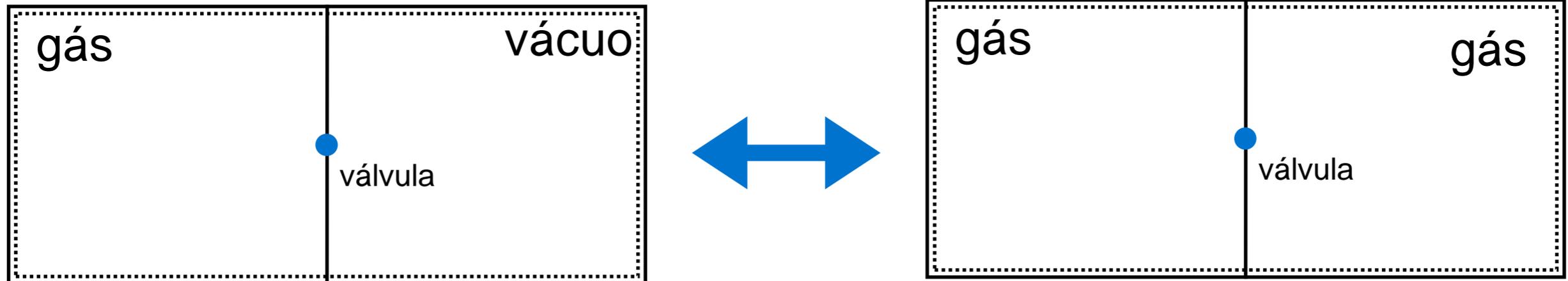


Exercício 2

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.



Análise:



Hipóteses:

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

1ª Lei:

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



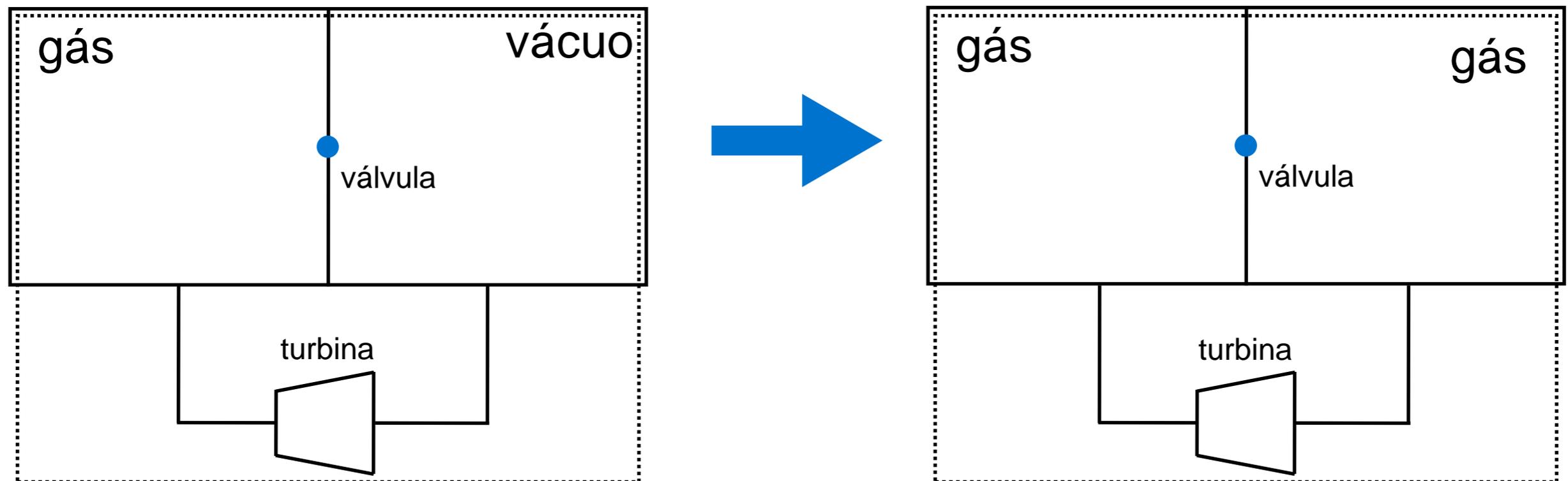
Exercícios

Análise:

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

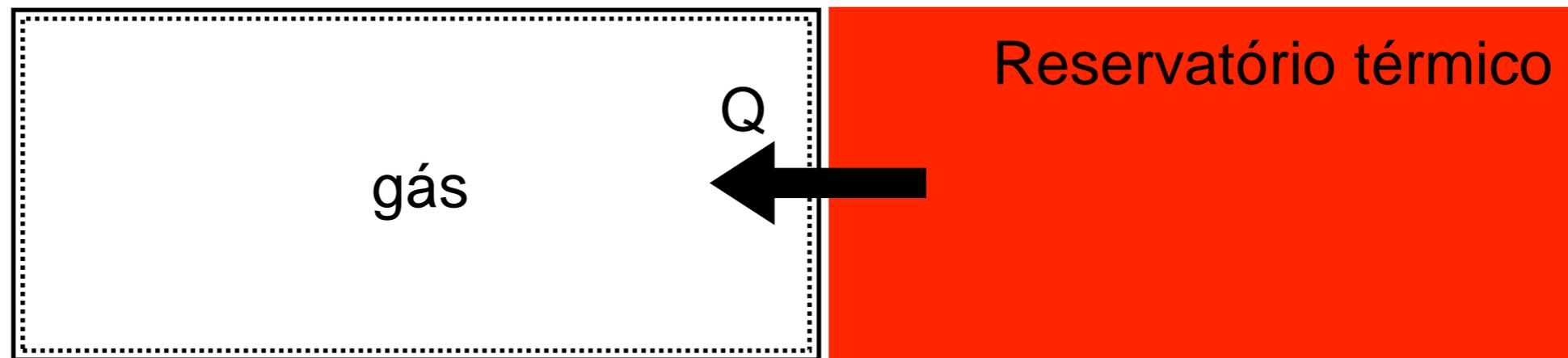
– Vamos construir um ciclo termodinâmico composto por 3 processos.

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



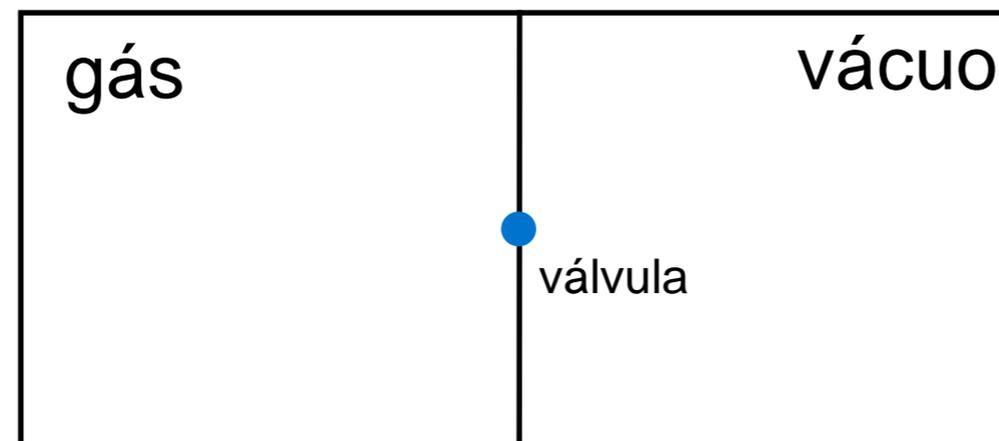
1ª Lei: $U_2 - U_1 = -W \Rightarrow U_2 < U_1$

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

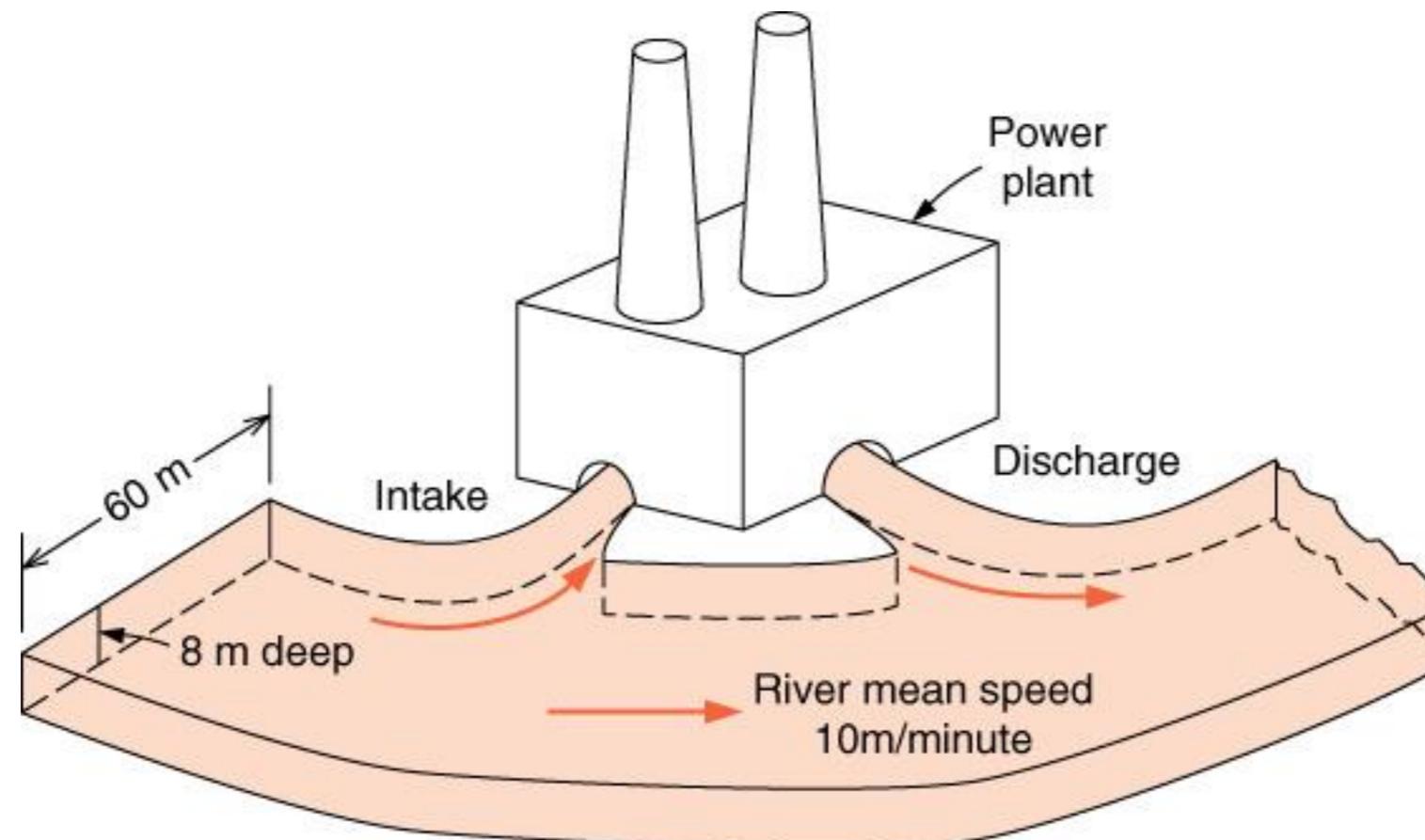


Observamos que o resultado líquido do ciclo foi a realização de trabalho e a transferência de calor com um único reservatório térmico, o que viola o enunciado de Kelvin - Planck.

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

Ex. 7.67 – Van Wylen 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 °C.



Solução:

$$T_H = 550 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_H = 823 \text{ K}$$

$$T_L = T_{\text{sat}} @ 10 \text{ kPa} = 45,81 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_L = 319 \text{ K}$$

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

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

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

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



Exercícios

Vazão mássica do rio:

$$\dot{m} = \frac{VA}{v} = \frac{10.8.60}{0,001} = 4,8 \times 10^6 \text{ kg/min}$$

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

Aquecimento do rio:

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

$$\Delta T = 1,9^\circ \text{C}$$

Para um rendimento de 0,3 obteríamos: $\Delta T = 7^\circ \text{C}$



Exercícios

Vazão mássica do rio:

$$\dot{m} = \frac{VA}{v} = \frac{10.8.60}{0,001} = 4,8 \times 10^6 \text{ kg/min}$$

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

Aquecimento do rio:

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

$$\Delta T = 1,9^\circ \text{C}$$

Para um rendimento de 0,3 obteríamos: $\Delta T = 7^\circ \text{C}$