

Segunda Lei da Termodinâmica, Ciclo de Carnot e Entropia

Carlos Eduardo Keutenedjian Mady

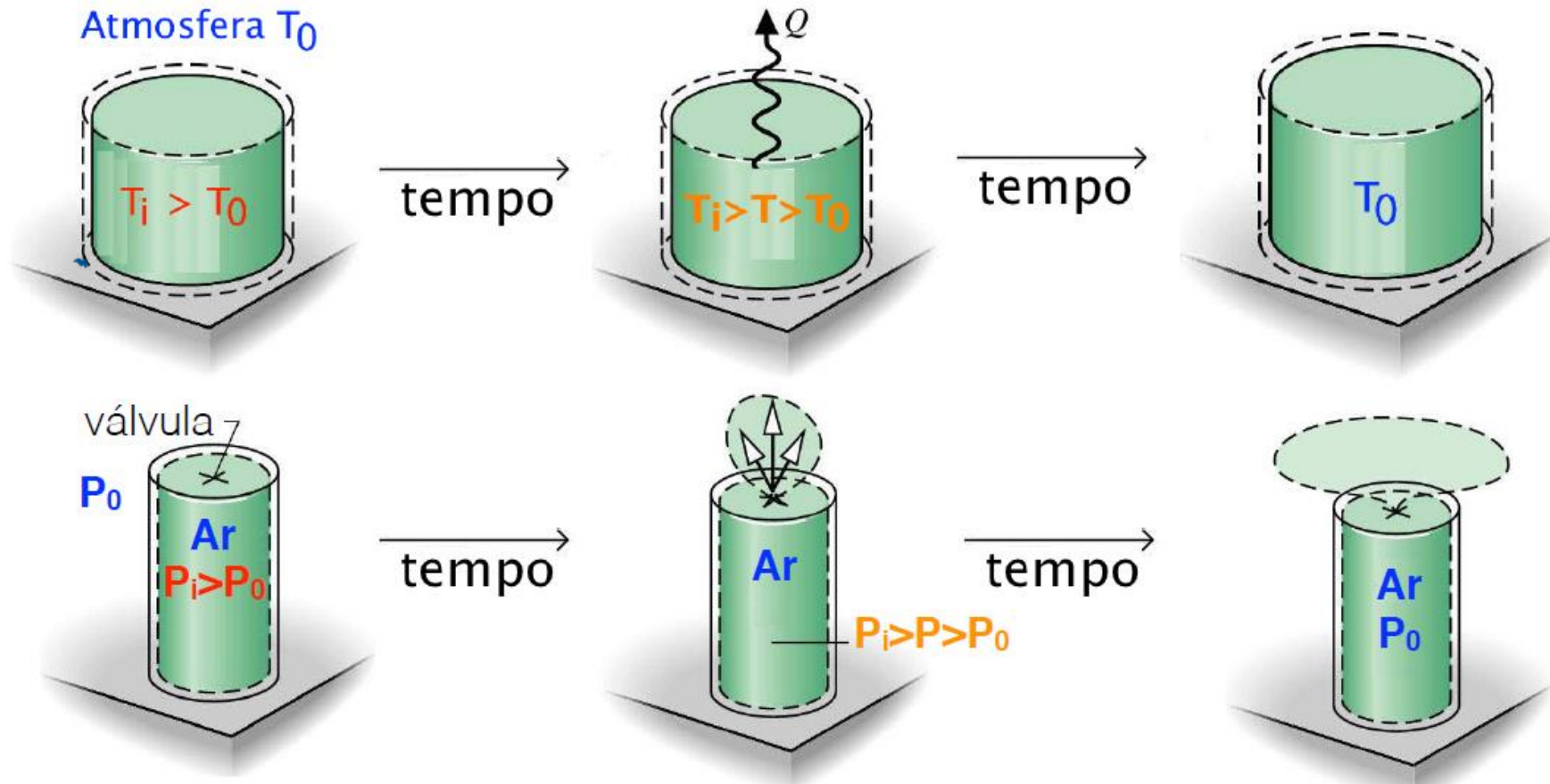


INSTITUTO DE ENERGIA E AMBIENTE
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



Introdução

- A Primeira Lei da Termodinâmica não estabelece restrições no sentido da interação de calor e trabalho. De nossa experiência sabemos o sentido no qual cada processo ocorre, porém não conseguimos quantificar o por que,?

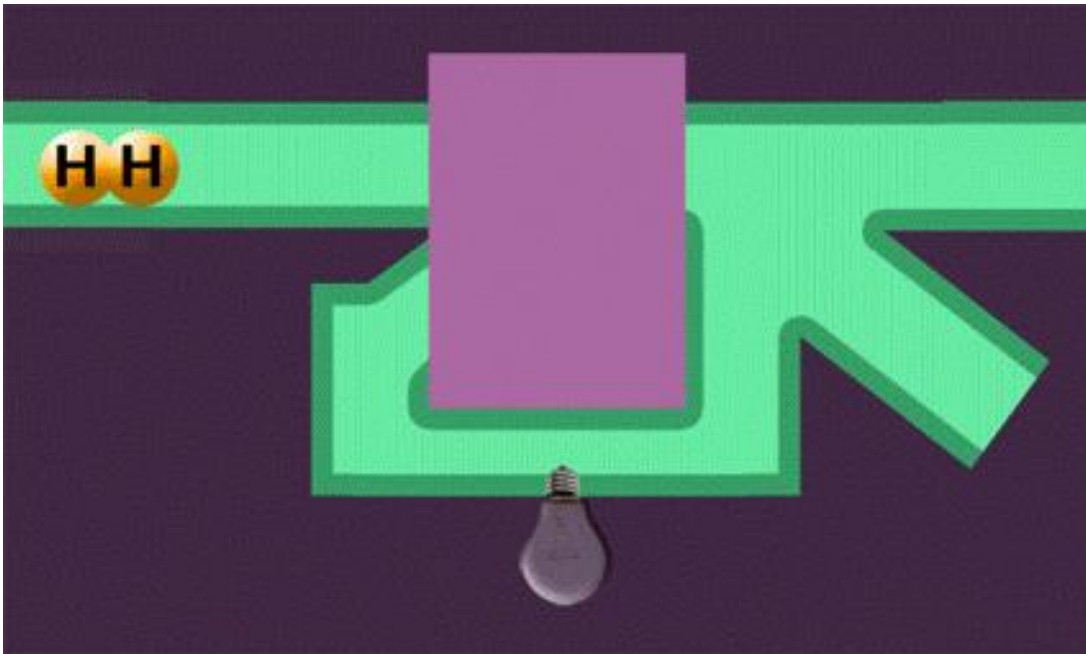


Introdução – Segunda Lei

- Podemos fazer o sistema mudar de estado termodinâmico sem algum vestígio no meio ambiente?
- É possível mudar de estado espontaneamente sem que haja perdas na capacidade de realizar trabalho, porém, sem perdas de energia?
- O que seria a perda de capacidade de realização de trabalho?
- Qual seria o trabalho máximo teórico que poderíamos obter de um sistema que está com um gradiente térmico, mecânico e químico com meio ambiente.
- Qual seria o “referencial” para o equilíbrio ser atingido? Havendo equilíbrio, há disponibilidade de realizar trabalho?

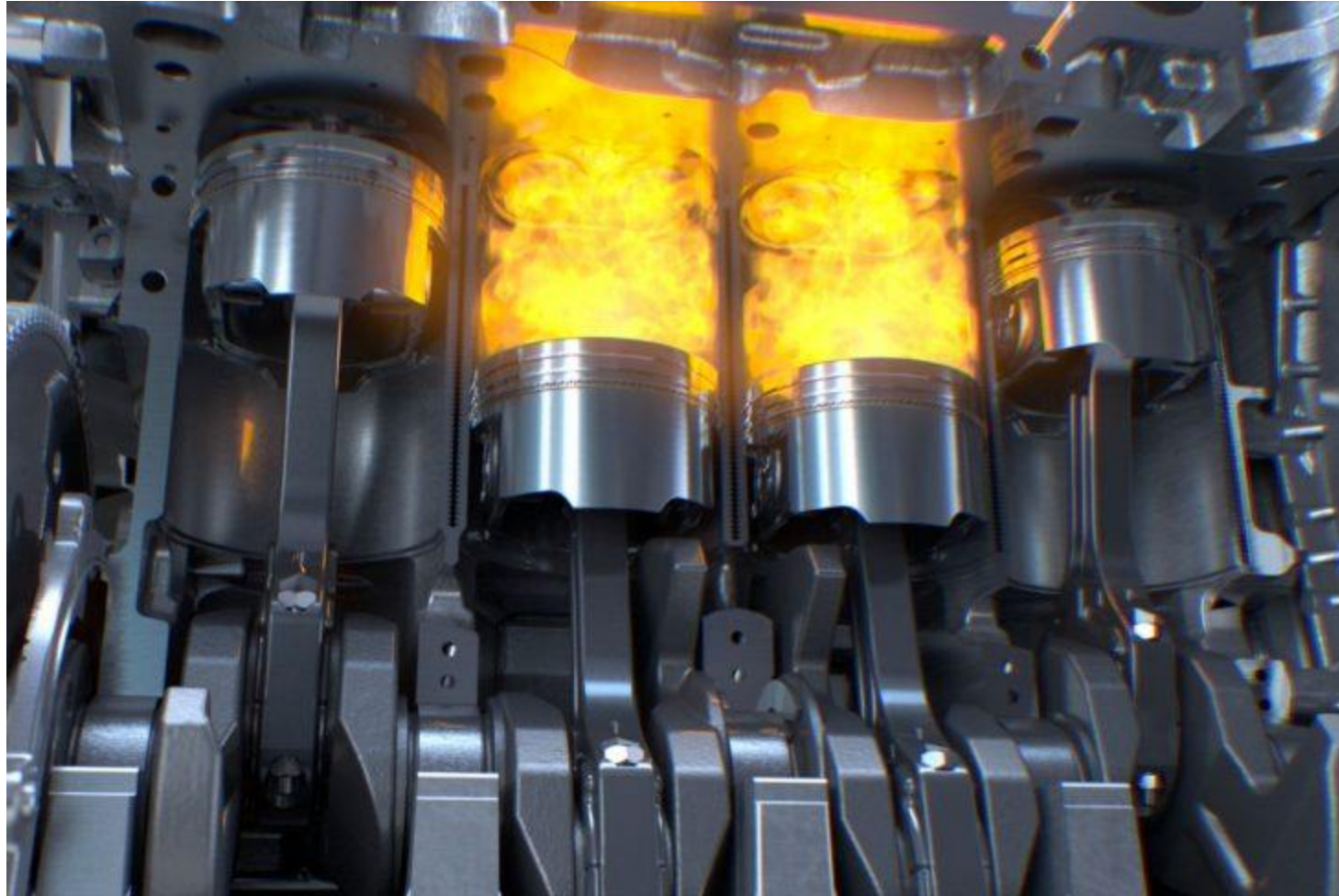
Professor, o que são esses potenciais?

- Uma célula de combustível é uma célula eletroquímica que converte energia potencial de um combustível em eletricidade através de uma reação eletroquímica. Como qualquer célula eletroquímica, uma célula de combustível consiste em dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, e um eletrólito. Dois componentes são essenciais: o hidrogénio, como combustível, e o oxigénio como oxidante. Em princípio, as células de combustível não são poluentes, visto que tem água com o produto da reação.



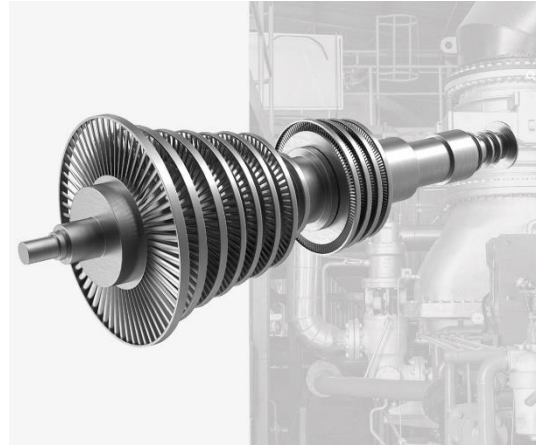
Motor a combustão interna

- Gradiente químico vira gradiente térmico. Este último vira trabalho e **limitado por Carnot**



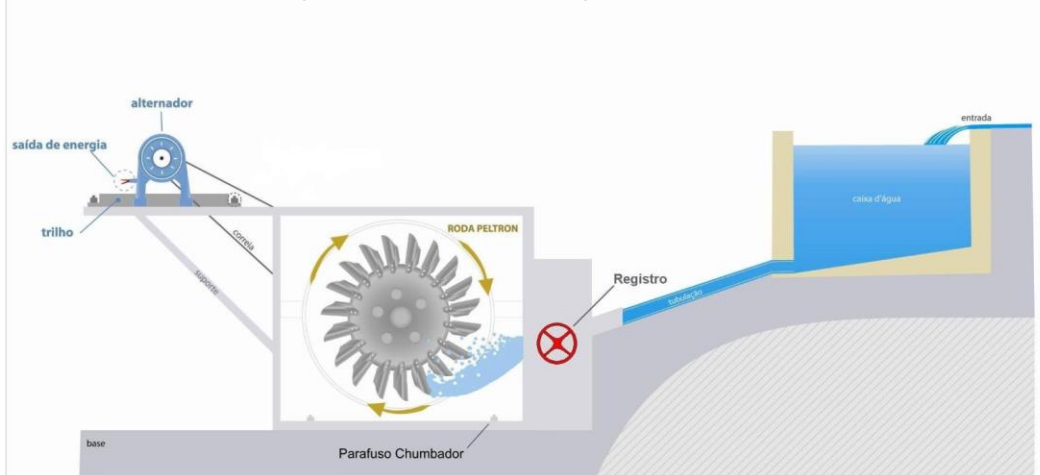
Turbinas Térmicas e Hidráulicas

➤ Térmicas, usam vapor a alta temperatura e pressão para gerar trabalho



<https://www.wortice.com.br/turbinas-a-vapor-de-contra-pressao>

➤ Gradientes de pressão e quantidade de movimento viram trabalho.



<https://www.dsee.fee.unicamp.br/~dotta/it003/Aula5.pdf>
<http://www.alterima.com.br/solucoes/2/turbinas-hidraulicas>

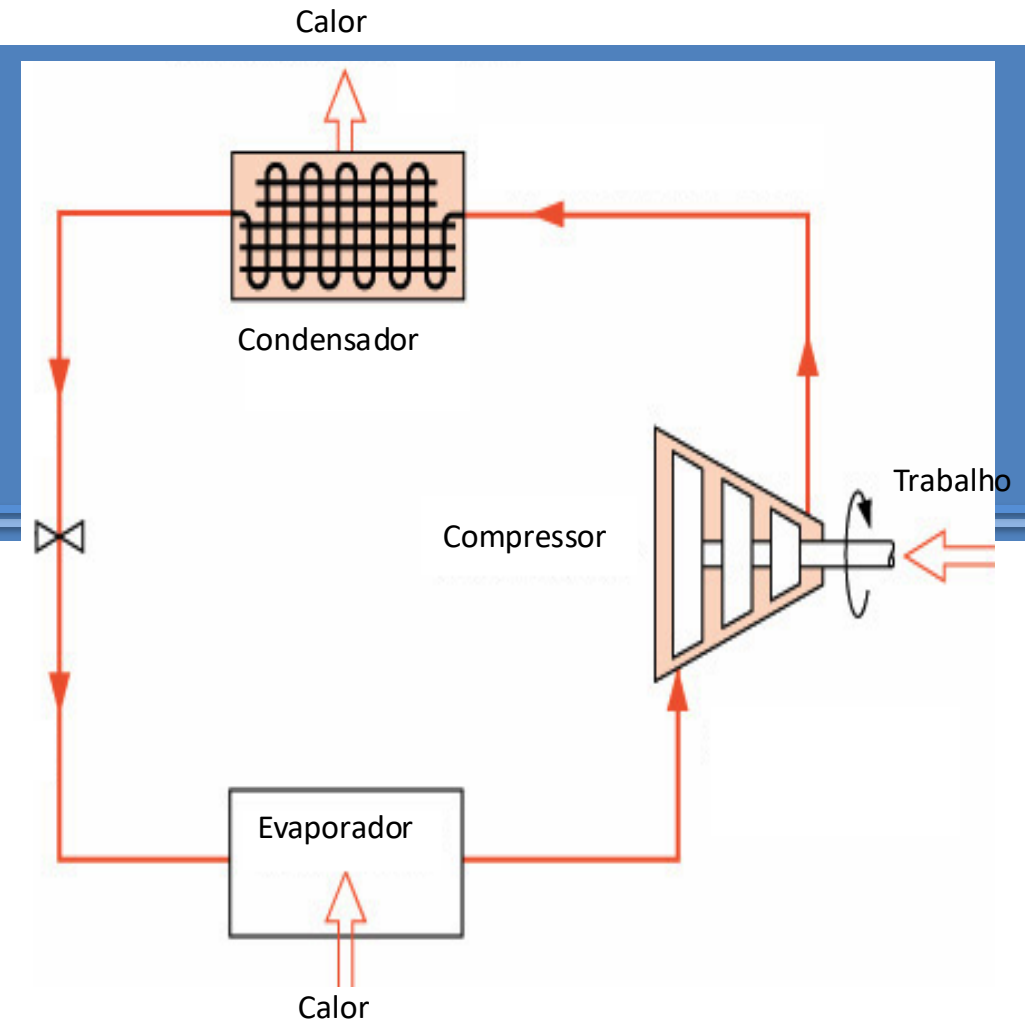
Importância da Segunda Lei

- A Segunda Lei e suas implicações estão em todos e quaisquer processos do cotidiano, inclusive na vida.
 - ✓ Por exemplo, as reações metabólicas que nos mantêm vivos são fundamentais, ao mesmo tempo que são tão irreversíveis que são a causa do envelhecimento. -> Exemplo do maratonista.
- Prever direção de processos de conversão de energia.
- Determinar o **melhor desempenho teórico** de ciclos, motores e dispositivos termodinâmicos. Avaliar quantitativamente os fatores que **impedem o melhor desempenho teórico**.
- Definir uma escala de temperatura independente das propriedades de qualquer **substância** e que **não seja arbitrária**.

O que é um ciclo
Termodinâmico?
(ciclos vapor)

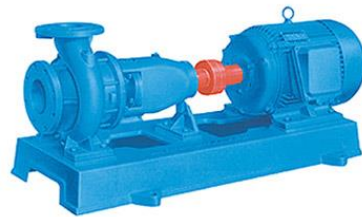
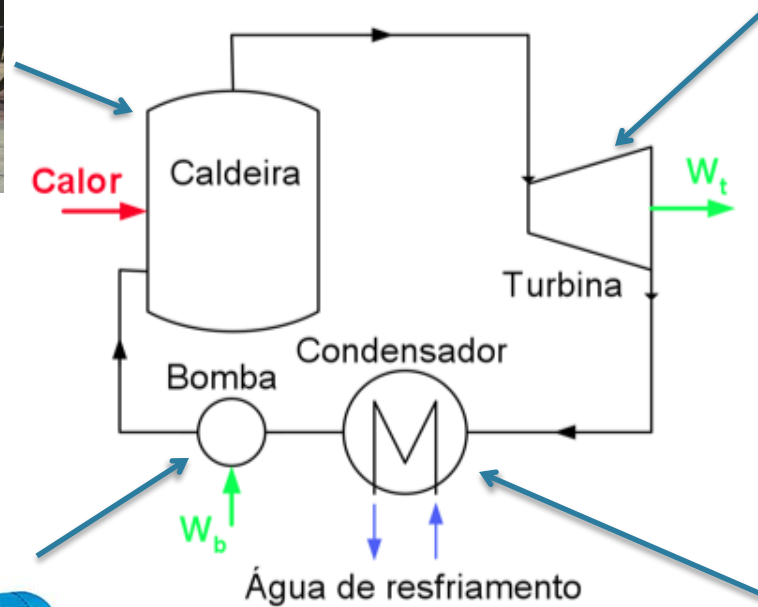


Objetivo resfriar um ambiente, ou seja, roubar calor do ambiente a baixa temperatura: Ciclos de Refrigeração



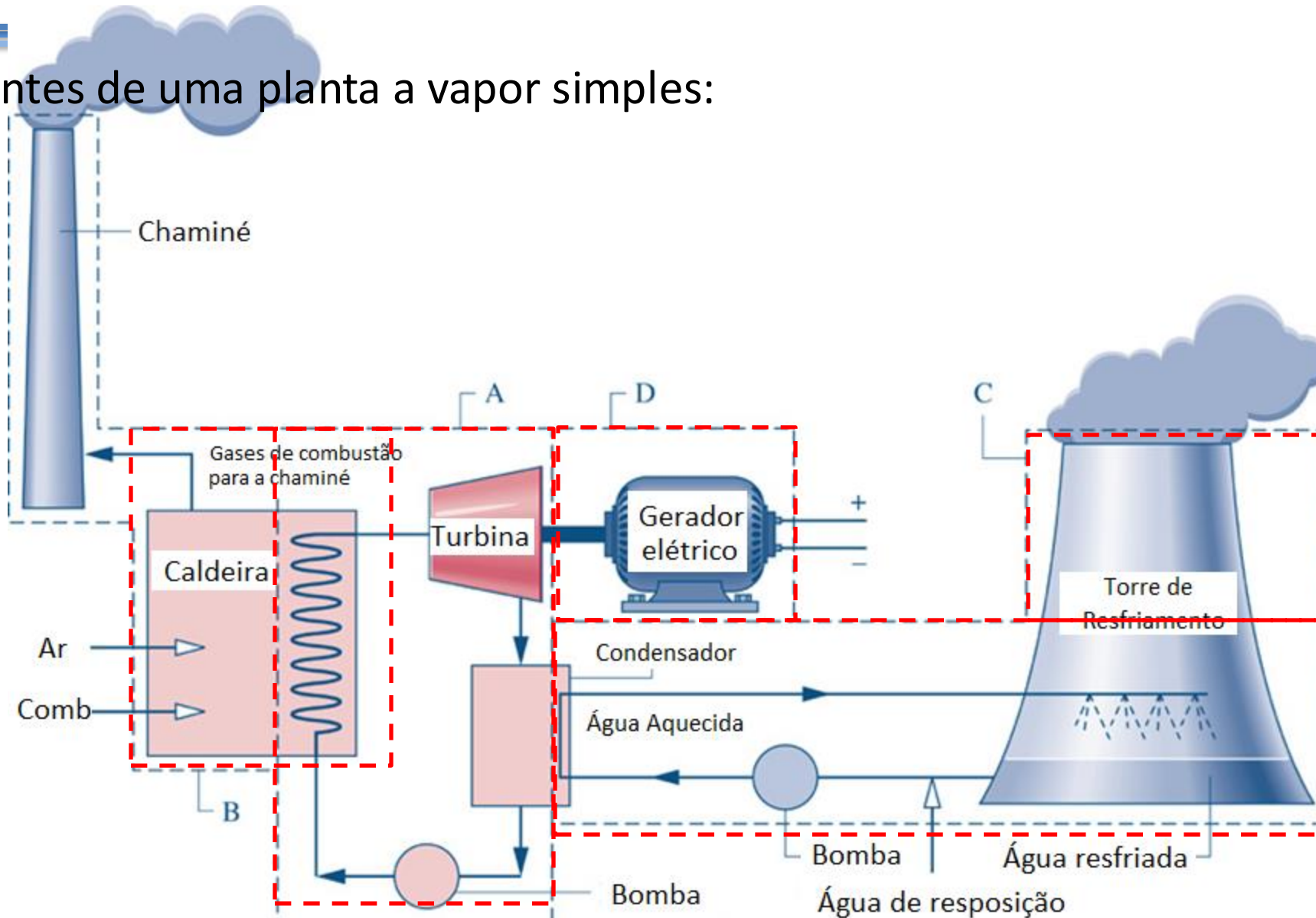
Objetivo: Gerar trabalho, ou potência

Fluido de trabalho: água



Introdução

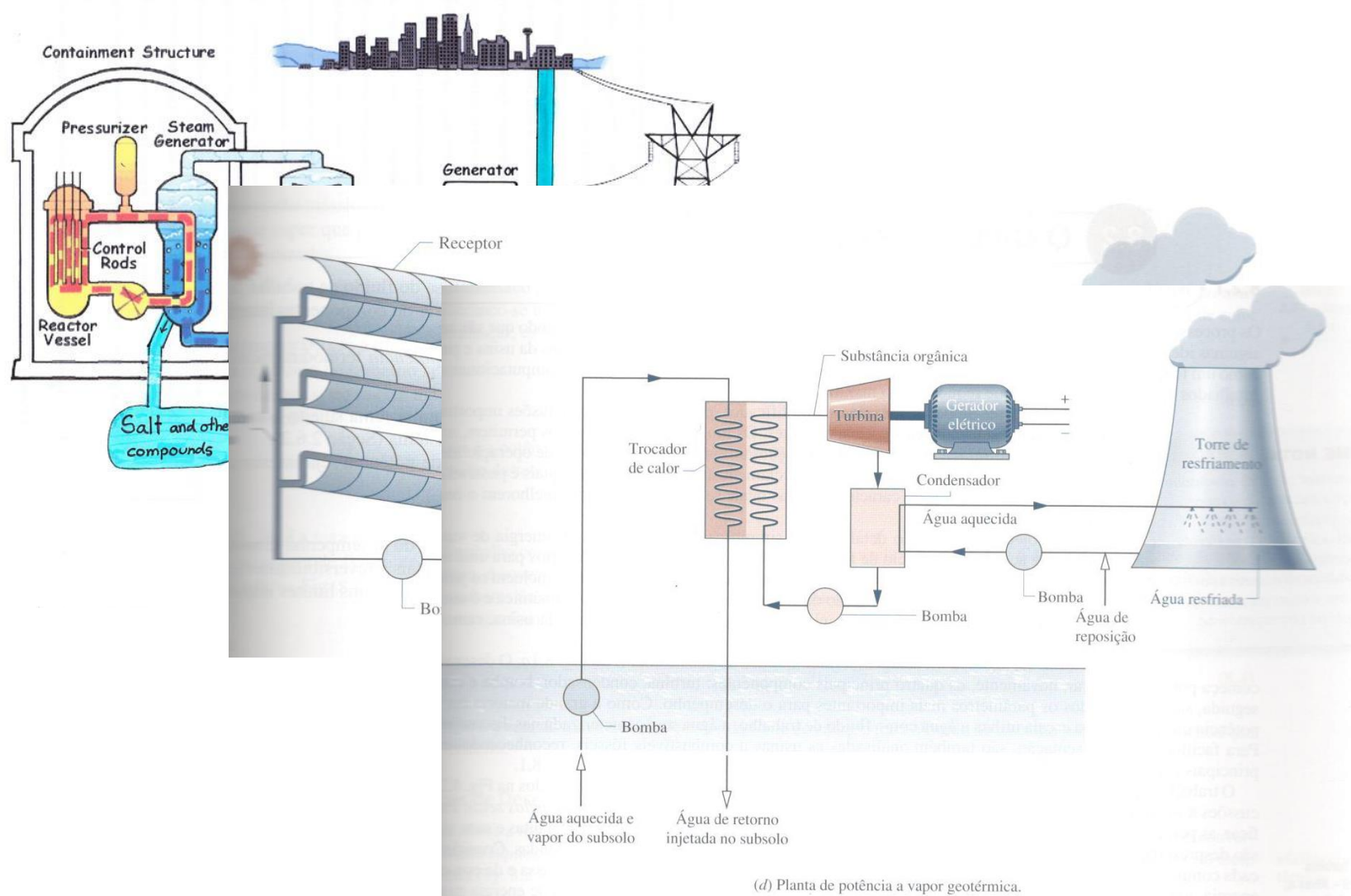
➤ Componentes de uma planta a vapor simples:



(Moran e Shapiro, 2009)

Quais fontes de energia?

➤ Quais são as fontes de energia tradicionalmente usadas no ciclo a vapor?



Cálculo do trabalho e transferência de calor

➤ Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \sum_e \dot{m}_e (h_e + e_{c,e} + e_{p,e}) - \sum_s \dot{m}_s (h_s + e_{c,s} + e_{p,s}) + \sum_i \dot{Q}_i - \dot{W}_{VC}$$

➤ Hipóteses simplificadoras para todos os equipamentos:

✓ $\Delta E_c \approx \Delta E_p \approx 0$, assim $E = U$.

✓ Regime permanente: $dE_{VC}/dt = 0$.

✓ Sem perdas de calor para o ambiente.

➤ Perdas de pressão na caldeira e no condensador desprezíveis.

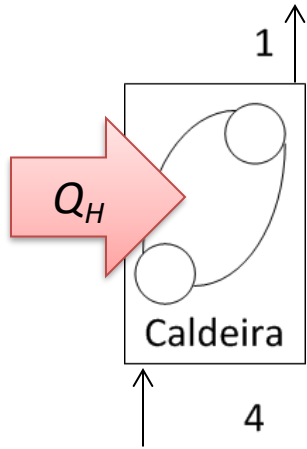
➤ Bombas e turbinas INICIALMENTE considerados isentrópicos.

➤ Primeira Lei da Termodinâmica simplificada:

$$\sum_i \dot{Q}_i - \dot{W}_{VC} = \sum_s \dot{m}_s h_s - \sum_e \dot{m}_e h_e$$

Componentes do ciclo

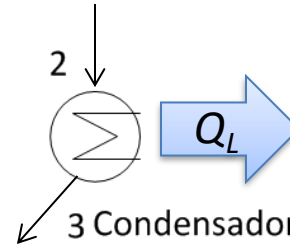
Caldeira



$$\sum_i \dot{Q}_i - \dot{W}_{VC} = \sum_s \dot{m}_s h_s - \sum_e \dot{m}_e h_e$$

$$\dot{Q}_H = \dot{Q}_{cald} = \dot{m}(h_4 - h_1)$$

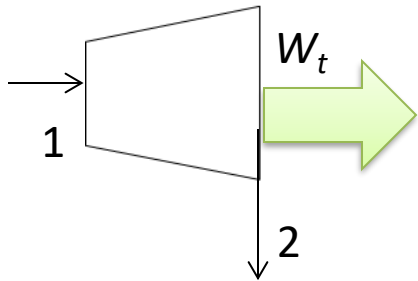
Condensador



$$\sum_i \dot{Q}_i - \dot{W}_{VC} = \sum_s \dot{m}_s h_s - \sum_e \dot{m}_e h_e$$

$$\dot{Q}_L = \dot{Q}_{cond} = \dot{m}(h_3 - h_2)$$

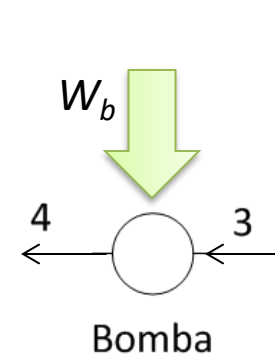
Turbina



$$\sum_i \dot{Q}_i - \dot{W}_{VC} = \sum_s \dot{m}_s h_s - \sum_e \dot{m}_e h_e$$

$$\dot{W}_{VC} = \dot{W}_{turb} = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

Bomba

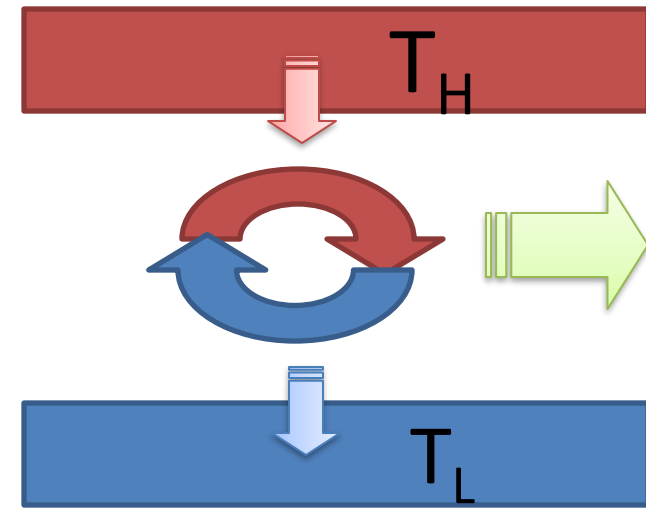


$$\sum_i \dot{Q}_i - \dot{W}_{VC} = \sum_s \dot{m}_s h_s - \sum_e \dot{m}_e h_e$$

$$\dot{W}_{VC} = \dot{W}_{bomba} = \dot{m}(h_3 - h_4)$$

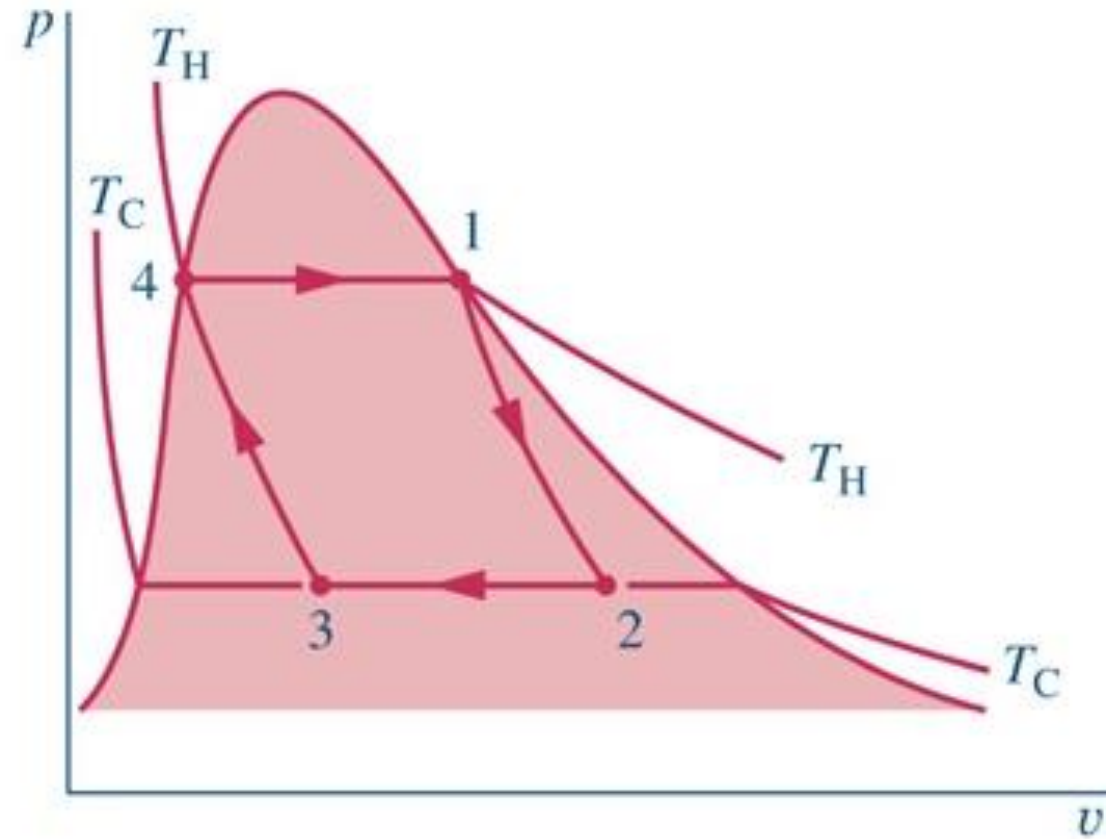
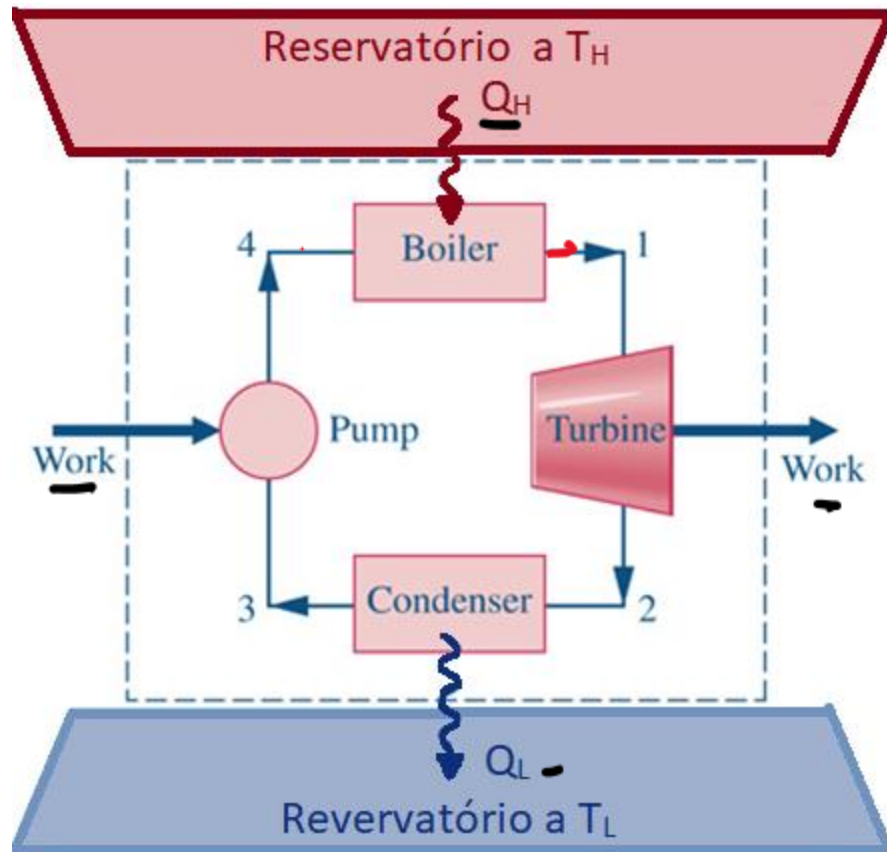
Definições

- **Motor Térmico:** Dispositivo que opera segundo um ciclo termodinâmico, **realiza um trabalho líquido positivo** a custa de uma **interação de calor vinda de um corpo a uma temperatura mais alta** e cedendo calor para um corpo a uma temperatura mais baixa.



- **Reservatório térmico:** Sistema com capacidade térmica elevada (infinita), de modo que qualquer **interação de calor é insuficiente para alterar significativamente sua temperatura.**

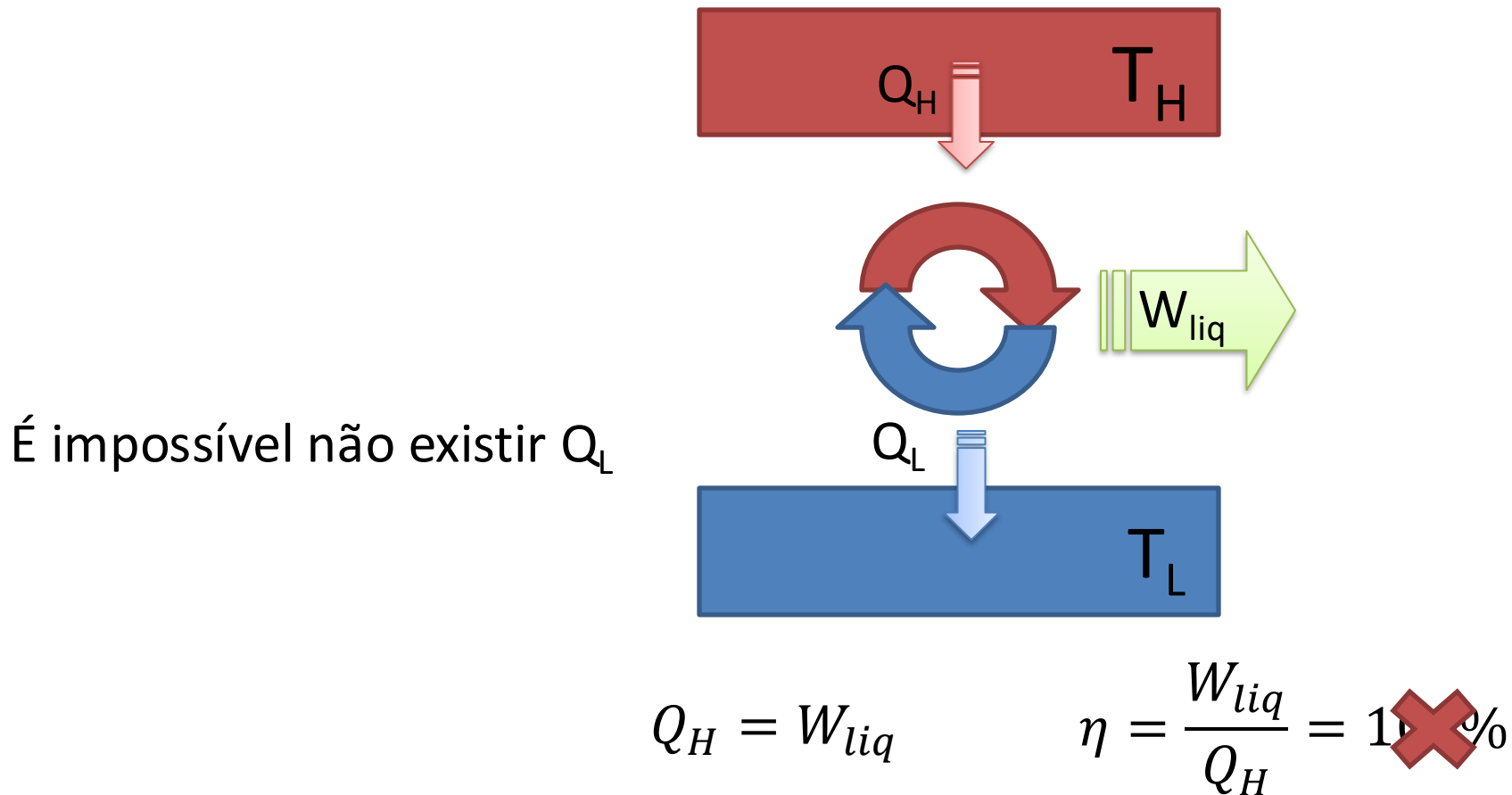
Exemplo de Ciclo Termodinâmico – Turbina Vapor



$$\sum Q = \sum W \longrightarrow W_{liq} = Q_H - |Q_L|$$

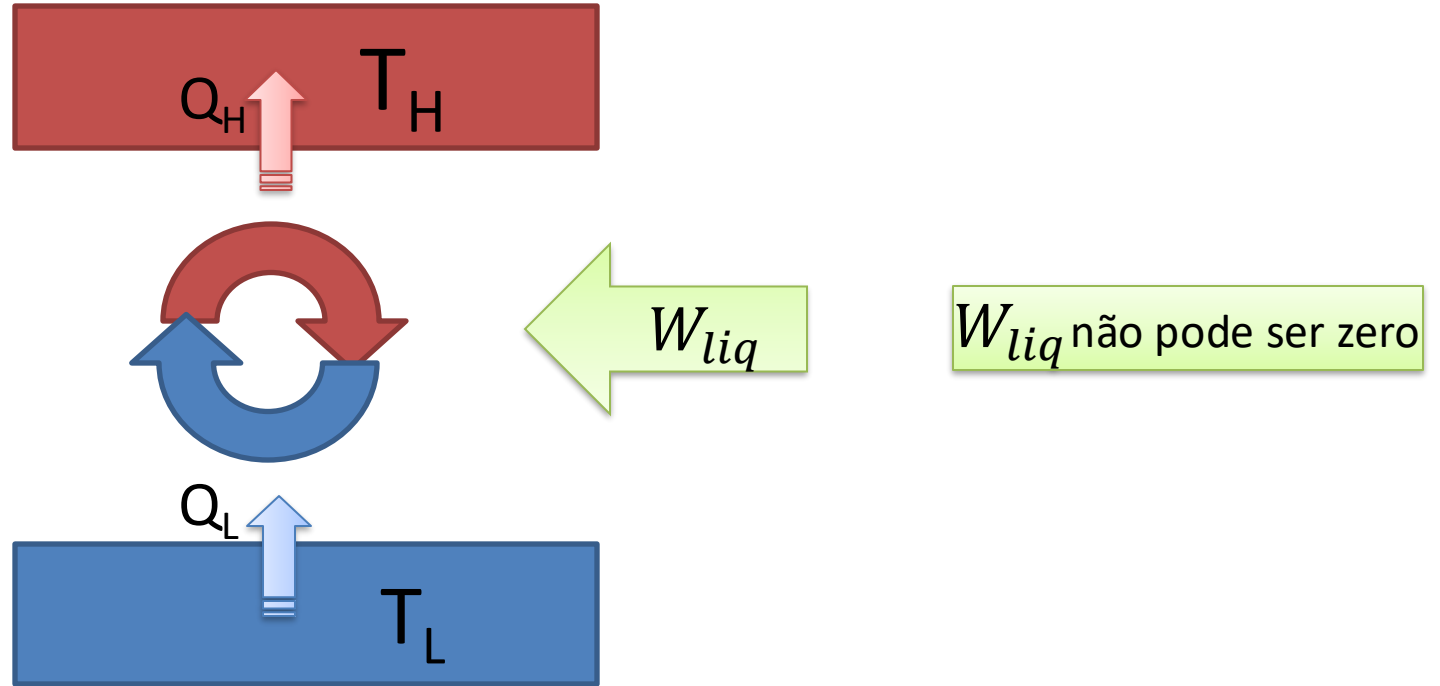
Enunciado Kelvin-Planck

- **Enunciado de Kelvin – Planck:** “É impossível para qualquer sistema operar em um ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de trabalho para sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório térmico”.



Enunciado de Clausius

- **Enunciado de Clausius:** “É impossível para qualquer sistema operar de tal forma a que o único resultado seja a transferência de energia sob a forma de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente



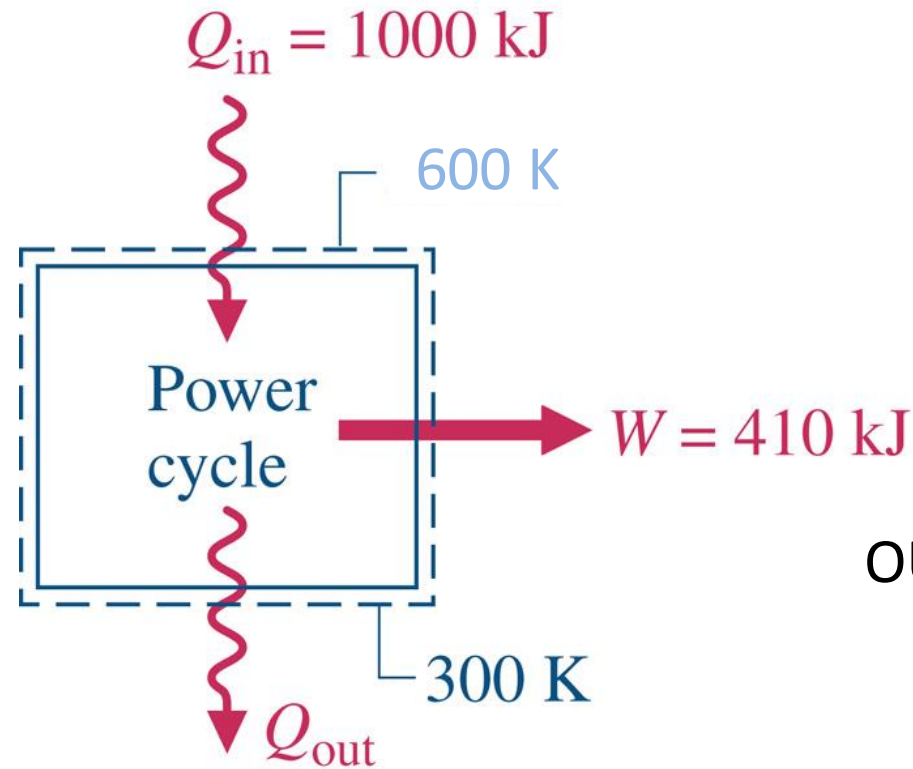
$$Q_L - Q_H = 0$$

$$COP = \frac{Q_L}{|W_{liq}|} \rightarrow \text{X}$$

Primeira Lei Para um Ciclo Termodinâmico

$$\frac{Q_{in}}{T_{in}} = \frac{1000}{600} = 1,667$$

$$\frac{Q_{in}}{T_{in}} - \frac{Q_{out}}{T_{out}} < 0$$



$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

$$Q_{in} + Q_{out} = W$$

OU SE EU USAR EM MÓDULO

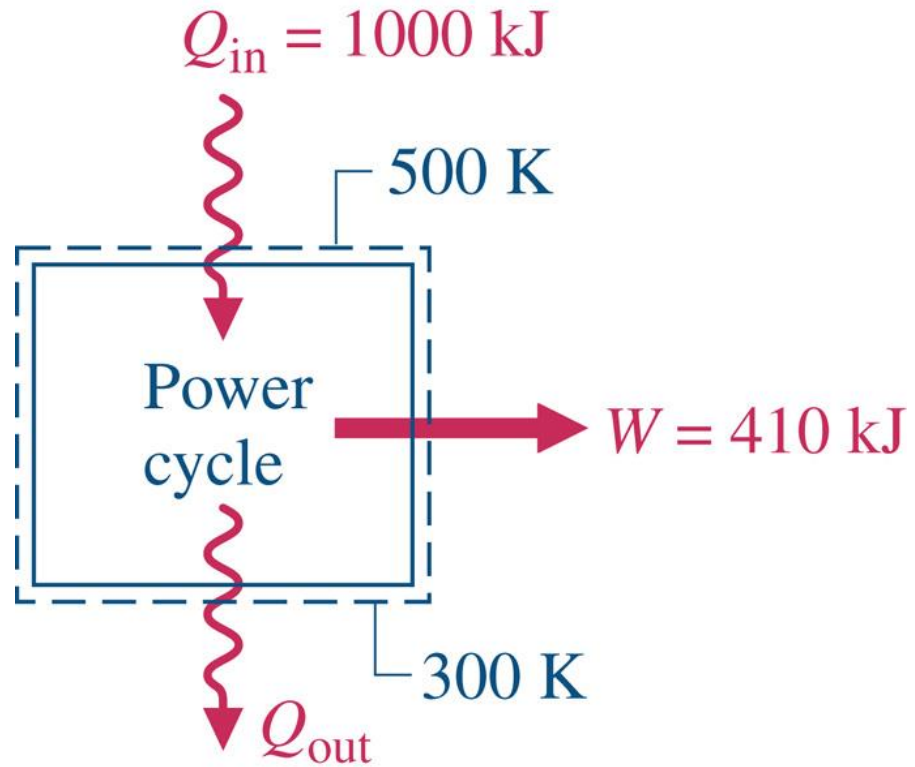
$$Q_{in} - |Q_{out}| = W$$

Eficiência do Ciclo

$$\eta = \frac{W}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - |Q_{out}|}{Q_{in}}$$

A energia se conservou. Já a qualidade da energia. Teve alguma alteração?

Desigualdade de Clausius – Semente para Segunda Lei para processos



Qualidade da Energia x Eficiência de Carnot

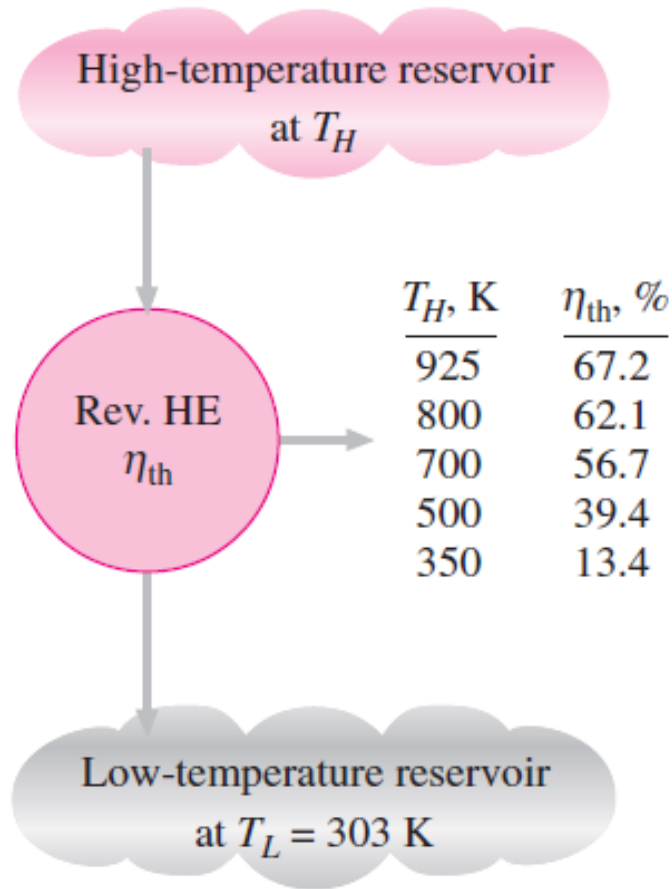


FIGURE 6–49

The fraction of heat that can be converted to work as a function of source temperature (for $T_L = 303 \text{ K}$).

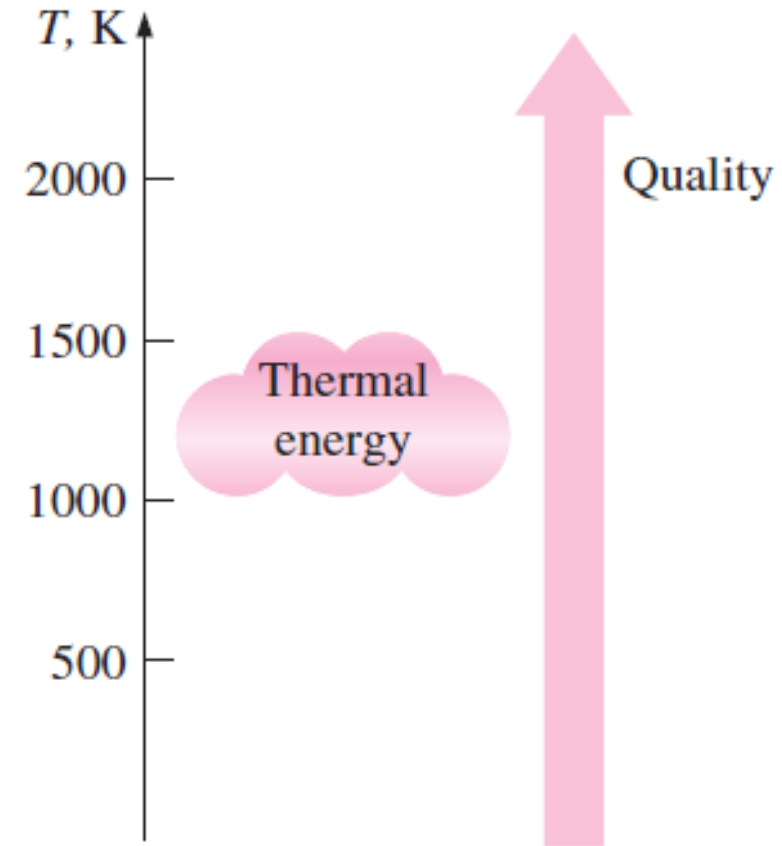
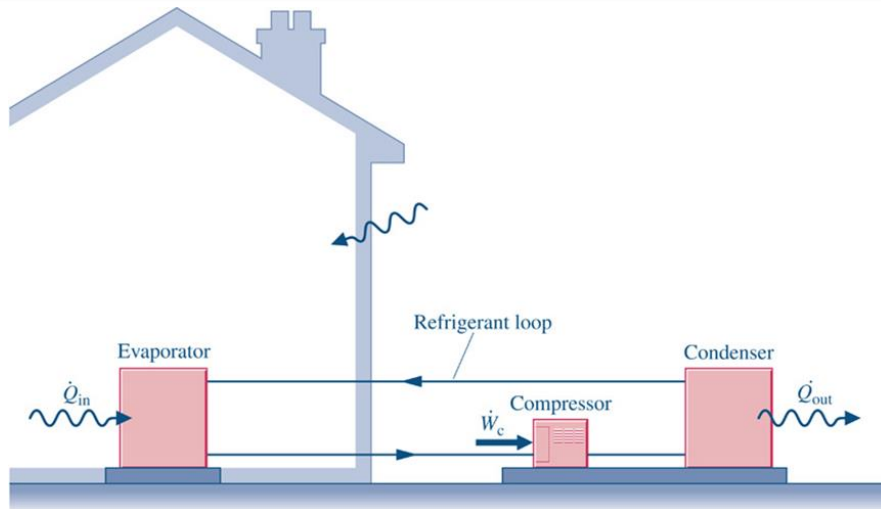


FIGURE 6–50

The higher the temperature of the thermal energy, the higher its quality.

E o ar condicionado, como funciona?

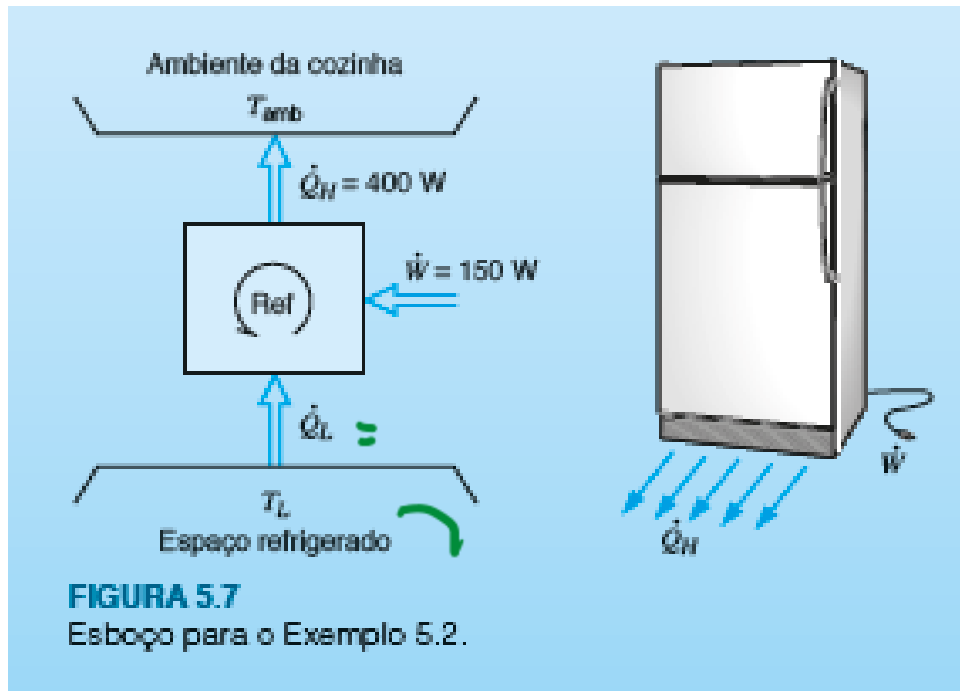


$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

$$Q_H + Q_L = W_{liq}$$

OU SE EU USAR EM MÓDULO

$$|Q_H| - Q_L = W_{liq}$$



Como definir uma eficiência para esse ciclo?
O que podemos chamar de útil? $|Q_L|$
O que podemos chamar de alimentação? W

$$COP = \beta = \frac{|Q_L|}{W}$$

Desigualdade de Clausius

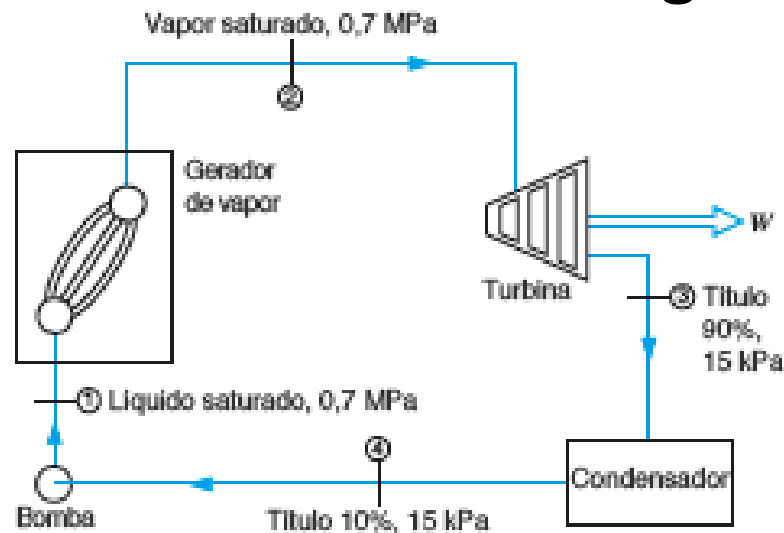


Figura 6.3

Instalação a vapor simples utilizada para demonstrar a desigualdade de Clausius.

Since the temperature remains constant in both the boiler and condenser, this may be integrated as follows:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q + \frac{1}{T_3} \int_3^4 \delta Q = \frac{1Q_2}{T_1} + \frac{3Q_4}{T_3}$$

Let us consider a 1 kg mass as the working fluid. We have then

$$1q_2 = h_2 - h_1 = 2066.3 \text{ kJ/kg}, \quad T_1 = 164.97^\circ\text{C}$$

$$3q_4 = h_4 - h_3 = 463.4 - 2361.8 = -1898.4 \text{ kJ/kg}, \quad T_3 = 53.97^\circ\text{C}$$

Therefore,

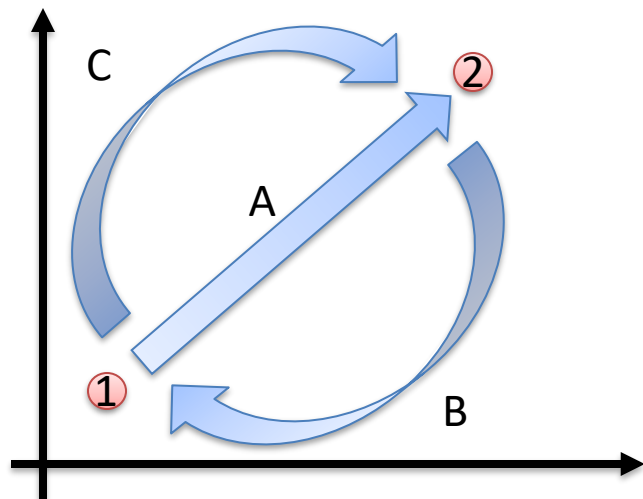
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{2066.3}{164.97 + 273.15} - \frac{1898.4}{53.97 + 273.15} = -1.087 \text{ kJ/kg-K}$$

Thus, this cycle satisfies the inequality of Clausius, which is equivalent to saying that it does not violate the second law of thermodynamics.

Revisão: Definição de Entropia

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Desigualdade de Clausius leva à definição macroscópica de ENTROPIA



$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_a + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_c + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b = 0$$

Subtraio uma expressão da outra

Naturalmente quando, abre-se a segunda Lei da Termodinâmica para um processo de 1 para 2, aparece a definição de uma nova propriedade, razão da transferência de calor pela temperatura, i.e., variação da entropia.

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_a = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_c = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev,i}$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev,qualquer} = \Delta S$$

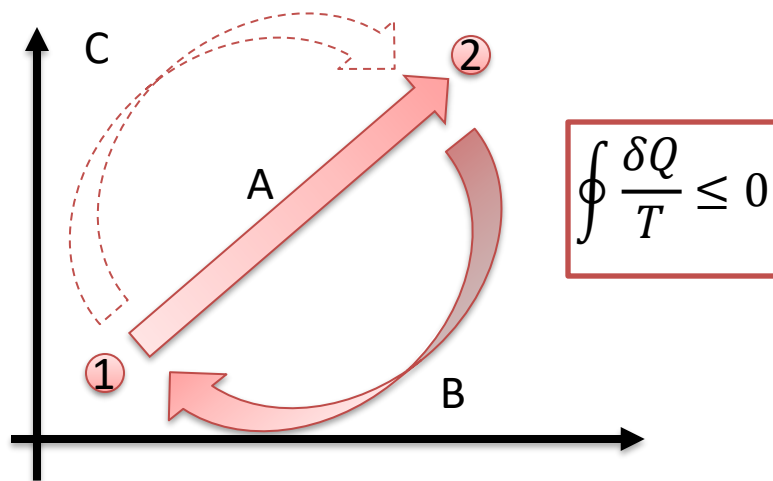
Independente da história pela qual passou o sistema, definição de **PROPRIEDADE**

$$S_2 - S_1 = \left(\int \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Revisão: Definição de Entropia

$$S_2 - S_1 = \left(\int \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

E para casos “reais”/ irreversíveis



$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_a + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{c,irr} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_b \neq 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{c,irr} \leq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{a,rev}$$

A razão entre a troca de calor pela temperatura de troca irreversível $(Q/T)_{rev}$ é sempre MAIOR ou igual a razão entre a troca de calor pela temperatura irreversível $(Q/T)_{irr}$

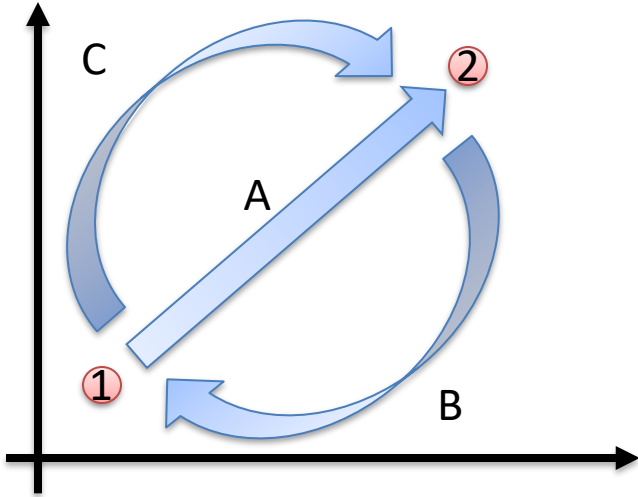
Colocamos em “cheque” as leis físicas de conservação e igualdade. A segunda Lei nos mostra se os resultados alcançados com as outras leis correspondem ao que enxergamos na natureza

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{irr}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \sigma$$

Revisão: Definição de Entropia

Desigualdade de Clausius leva à definição macroscópica de ENTROPIA

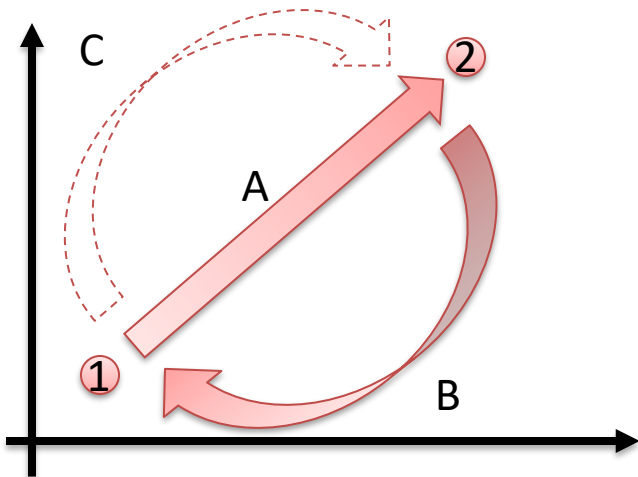


$$S_2 - S_1 = \left(\int \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Aqui está a maior “briga” de todos em Termodinâmica. Mas que raios é isso? Como posso interpretar fisicamente tal propriedade?

Segunda Lei da Termodinâmica para Sistemas



É propriedade ou depende do caminho / história do sistema?

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \sigma$$

Interpretações da PROPRIEDADE entropia

- Mas a Segunda Lei da Termodinâmica, pois nem sempre a correlação “**grau de desordem**” e **propriedade entropia** é verdadeira. A Segunda Lei da Termodinâmica apenas afirma as impossibilidades de um processo ocorrer ou não.
 - ✓ Por exemplo o calor não flui da temperatura mais baixa para mais alta.
 - ✓ Equivalente dizer que a energia que pode ser transformada em trabalho efetivamente (W_{MAX}) nunca aumenta.

$$S_2 - S_1 = \left(\int \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \sigma$$

Aqui podemos dizer que temos as irreversibilidades de um processo de conversão de energia que fazem com que o sistema diminua a capacidade de realização de trabalho.

$$S_2 - S_1 = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + \sigma$$

Segunda Lei da Termodinâmica

- Balanço de entropia para sistemas fechados:
 - ✓ Interpretação: embora a variação de entropia possa ser calculada a partir dos estados inicial e final, os termos do lado direito DEPENDEM do processo.
 - ✓ Entropia está sempre associada com transferência de calor.
 - ✓ “A entropia é a sombra da interação de calor” → acompanha Q
 - ✓ A produção de entropia σ nunca pode ser negativa. É nula para processos internamente reversíveis e positiva para processos irreversíveis.
 - ✓ Atenção: a entropia de um sistema PODE diminuir mesmo em um processo irreversível, desde a transferência de entropia por calor cedido (negativa) seja maior que a entropia produzida (sempre positiva).

Revisão: Definição de Entropia

➤ Princípio do aumento da entropia

✓ Balanço de energia para um sistema isolado: $\Delta E = 0$

✓ Balanço de entropia p/ sistema isolado:

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \sigma \Rightarrow \Delta S = \sigma$$

➤ Princípio do aumento da entropia: “Para um sistema isolado, a produção de entropia deve ser positiva (processo irreversível) ou nula (processo reversível)”.

✓ Corolário: Quando analisamos um sistema e seu meio (ou vizinhança), a soma das variações de entropia deve ser positiva ou nula.

$$\Delta S|_{sist} + \Delta S|_{meio} = \sigma_{isolado}$$

Outra possível interpretação


- Ligado ao fato que a entropia pode ser entendida como a probabilidade “da energia ser transferida”.
- ✓ https://www.youtube.com/watch?v=YM-uykVfq_E&feature=youtu.be
- ✓ <https://www.khanacademy.org/science/biology/energy-and-enzymes/the-laws-of-thermodynamics/v/second-law-of-thermodynamics-and-entropy>
- ✓ <https://www.khanacademy.org/science/biology/energy-and-enzymes/the-laws-of-thermodynamics/v/why-heat-increases-entropy>

Entropia – Propriedade a ser estudada

➤ O que é entropia?

➤ Por que “raios” tenho que estudá-la?

➤ O que ela significa?



Extinction, degradation,
the natural outcomes of our
ordered lives

Bolhas aleatórias de energia expressas como nas quais todos ignoramos **estados de natureza, ordenados numa escala que ninguém faz idéia**
Não me fale de anarquia ou paz ou rebelião pacífica,
Cara, estamos em uma peça de **lenta degradação orquestrada por Boltzmann**

É entropia, não é um problema humano

Entropia, é questão de tempo

Entropia, energia em todos os níveis

Entropia, da qual você não pode se separar

E suas reclamações patéticas de ser ouvido perdem todo significado

Extinção, degradação;

O fim natural de nossas vidas organizadas

Poder, motivação; âncoras temporárias pelas quais lutamos

Algo em nossas sinapses nos assegura que estamos bem

Mas em nosso desequilíbrio, nos simplesmente não podemos continuar

É entropia...

Uma proposição impassível de um homem despenteado como eu

Minha máscara, eu não posso corrigir Mas estamos fora do equilíbrio artificialmente

Um pouco de consciência da morte

E então você vai concordar

Diagrama Temperatura x Entropia

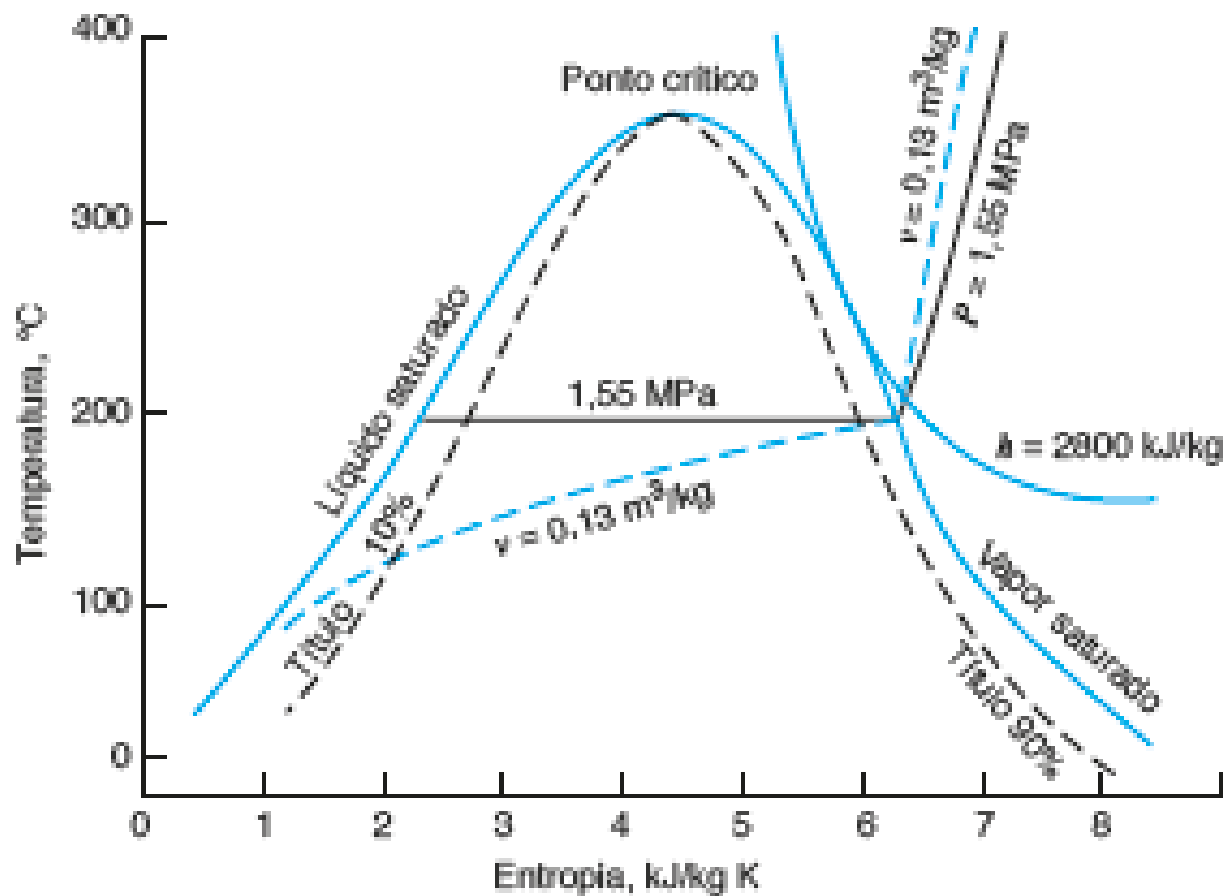


Figura 6.5

Diagrama temperatura-entropia para o vapor d'água.

Interpretações da PROPRIEDADE entropia

- Mas a Segunda Lei da Termodinâmica, pois nem sempre a correlação “**grau de desordem**” e **propriedade entropia** fazem correlação. A Segunda Lei da Termodinâmica apenas afirma as impossibilidades de um processo ocorrer ou não.
- ✓ Por exemplo o calor não flui da temperatura mais baixa para mais alta.
 - ✓ Equivalente dizer que a energia que pode ser transformada em trabalho efetivamente (W_{MAX}) nunca aumenta.

$$S_2 - S_1 = \left(\int \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Aqui podemos dizer que temos as irreversibilidades de um processo de conversão de energia que fazem com que o sistema diminua a capacidade de realização de trabalho.

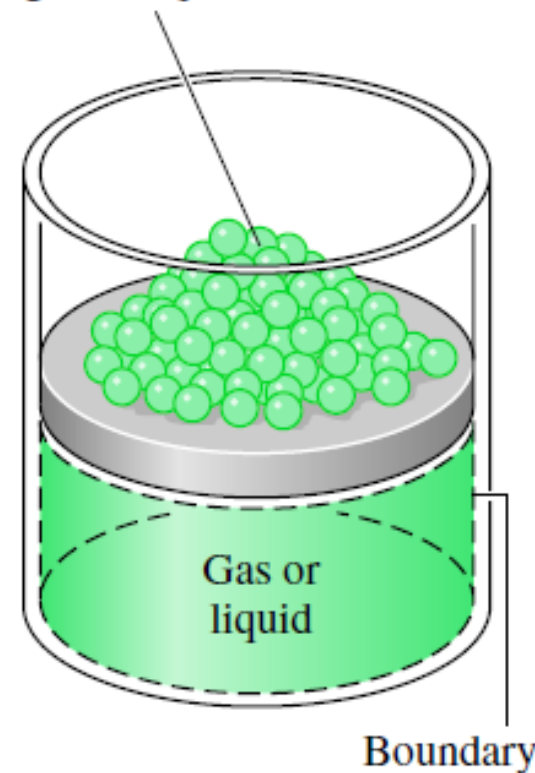
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \sigma$$

Revisão de Termodinâmica: Processos Reversíveis

- Estados intermediários de quase-equilíbrio.



Incremental masses removed during an expansion of the gas or liquid



Transferência de Calor e Trabalho Reversíveis

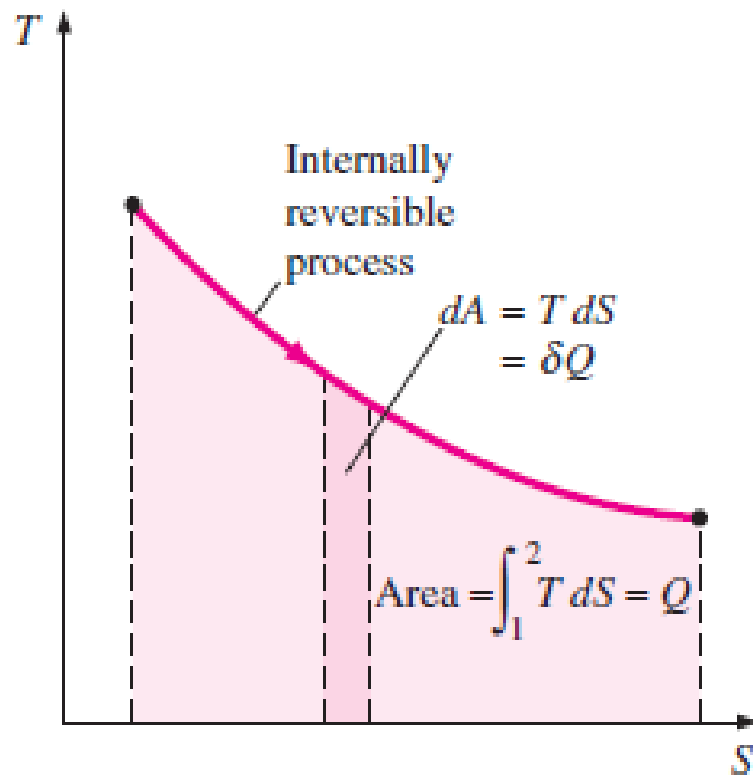
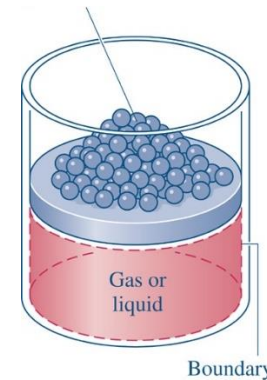
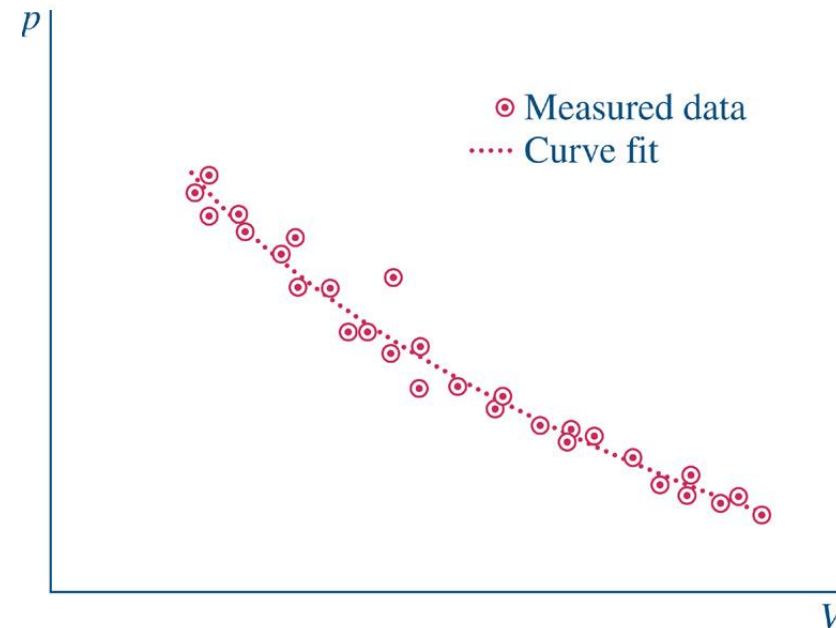


FIGURE 7-16

On a T - S diagram, the area under the process curve represents the heat transfer for internally reversible processes.



$$W_{rev} = \int p dV$$

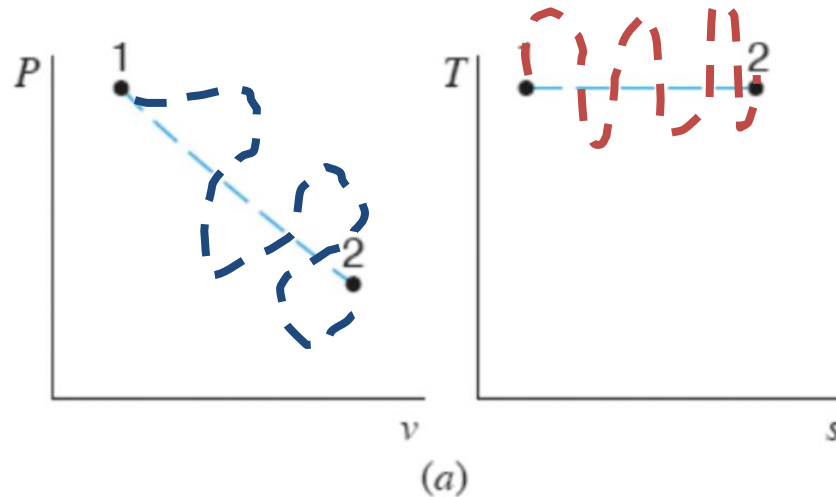


Transf. de Calor e Trabalho Reversíveis x Irreversíveis

➤ Onde está tracejado, posso determinar com certeza o “caminho”?

Calculamos o trabalho irreversível? Como traçar o caminho?

$$\delta W \neq pdV$$

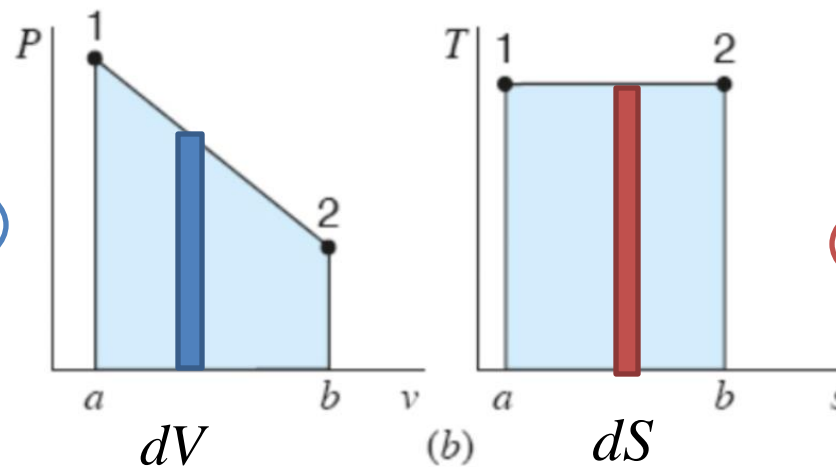


$$\delta Q \neq TdS$$

Calculamos dessa forma o calor transferido de forma irreversível? Ou usamos os conceitos de condução, convecção e radiação?

Efeito de trabalho reversível

$$\delta W = pdV$$



$$\delta Q = TdS$$

Efeito de Transferência de calor reversível

Relações de Gibbs ou Tds

➤ Relações de Gibbs ou equações Tds

✓ Tomando um processo internamente reversível, sistema fechado

$$(\delta Q)_{rev.} - (\delta W)_{rev.} = dU$$

➤ Mas:

$$(\delta Q)_{rev.} = TdS \quad \text{e} \quad (\delta W)_{rev.} = pdV$$

➤ Então:

$$TdS = dU + pdV$$

➤ Apesar de montada a partir de um processo internamente reversível a equação acima relaciona apenas propriedades, ou seja, vale para todo e qualquer processo.

Revisão: Relações de Gibbs

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$

Mas: $dH - Vdp = dU + pdV$

Então:

$$TdS = dH - Vdp$$

As relações de Gibbs, ou TdS, são chamadas de **Equações Fundamentais** e são extremamente importantes não só para o cálculo de variações de entropia como também para muitas outras relações entre propriedades.

Ex. de uso: mudança de fase L→V: p e T são constantes →

$$ds = dh/T \rightarrow s_v - s_l = (h_v - h_l) / T \rightarrow \text{base p/ tabelas}$$



Revisão: Definição de Entropia

- Aplicando o teorema de Transporte de Reynolds, fazendo-se $B=S$ e $\beta=s$.
- Balanço de entropia: volumes de controle
 - ✓ Entropia pode entrar ou sair de um V.C. associada a fluxos de calor OU de escoamentos de massa (matéria carrega entropia para dentro ou para fora do V.C.). Então:

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_s \dot{m}_s s_s + \dot{\sigma}_{VC}$$

Qual temperatura é essa?

- Taxa variação no VC = taxas de transferência + taxa de geração
- Transferências: por fluxo de calor ou por fluxo de massa (uma forma a mais de mudar a entropia via vazões mássicas).

Qualidade da Energia

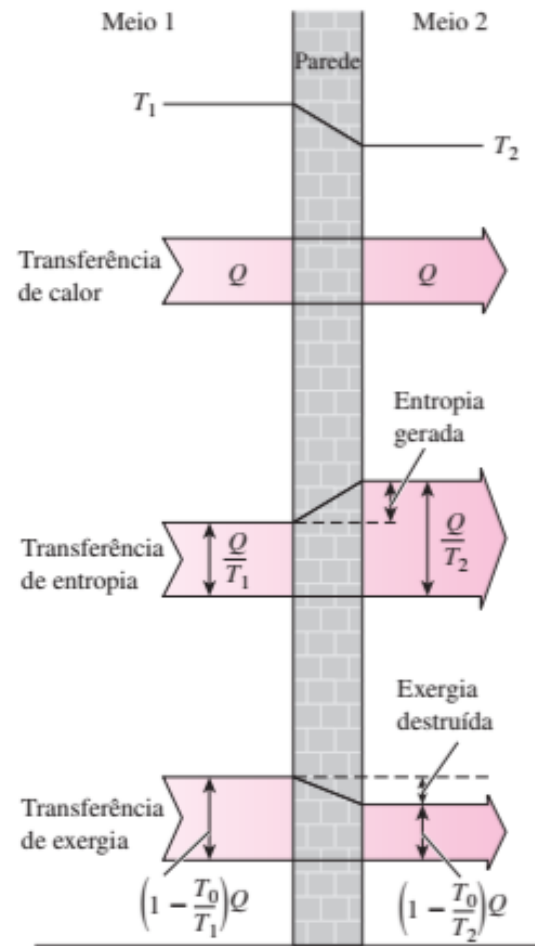


FIGURA 8-27 A transferência e a destruição da exergia durante um processo de transferência de calor com uma diferença de temperatura finita.

O calor que vai da maior temperatura para a menor é o mesmo caso estejamos em regime permanente, ou seja, o que determina o sentido?

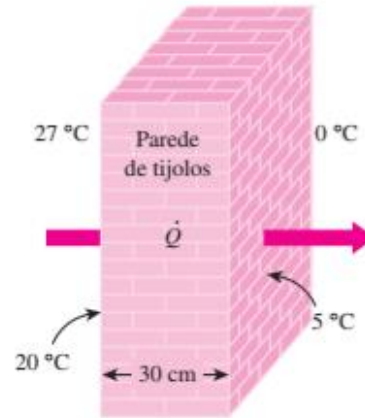
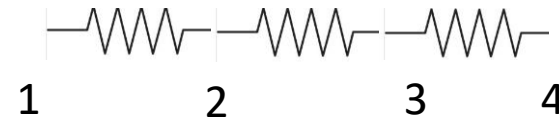


FIGURA 8-36 Esquema para o Exemplo 8-10.

Nesse caso imaginemos um país com ambiente a 0 °C

$$\dot{Q}_{12} = \dot{Q}_{23} = \dot{Q}_{34} = \dot{Q} = 100 \text{ kW}$$

$$\frac{\dot{Q}}{T_1} = \frac{100}{27 + 273} = 0,3334 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$$

$$\frac{\dot{Q}}{T_2} = \frac{100}{20 + 273} = 0,3413 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$$

$$\frac{\dot{Q}}{T_3} = \frac{100}{5 + 273} = 0,3597 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$$

$$\frac{\dot{Q}}{T_4} = \frac{100}{0 + 273} = 0,3663 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$$

Qualidade da Energia

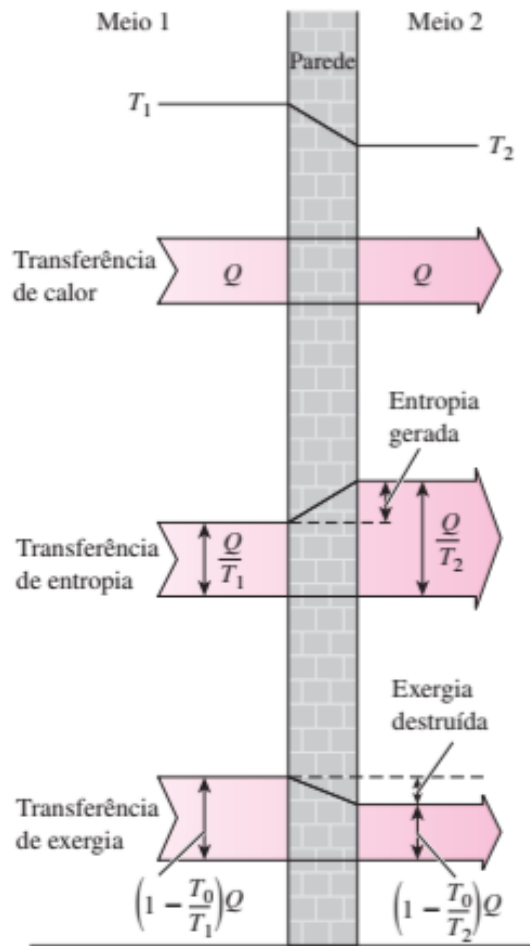


FIGURA 8-27 A transferência e a destruição da exergia durante um processo de transferência de calor com uma diferença de temperatura finita.

O calor que vai da maior temperatura para a menor é o mesmo caso estejamos em regime permanente, ou seja, o que determina o sentido?

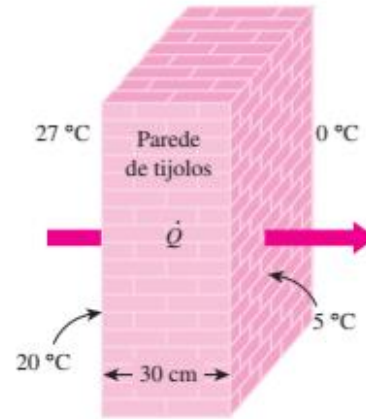
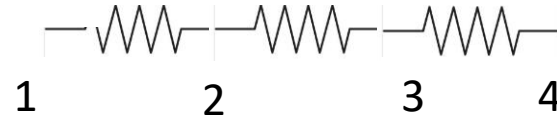


FIGURA 8-36 Esquema para o Exemplo 8-10.

Nesse caso imaginemos um país com ambiente a 0 °C

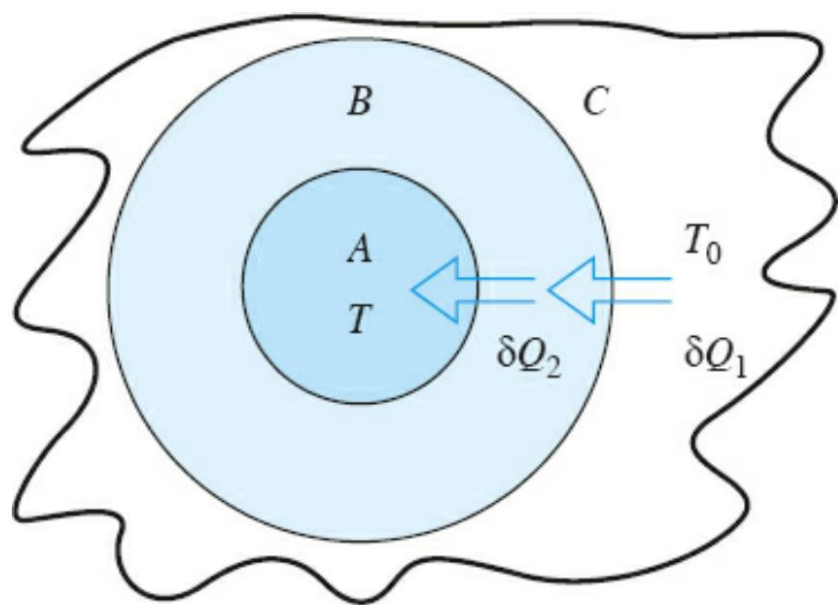
$$\dot{Q}_{12} = \dot{Q}_{23} = \dot{Q}_{34} = \dot{Q} = 100 \text{ kW}$$

$$\dot{W}_{MAX} = \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) = 100 \left(1 - \frac{0 + 273.15}{27 + 273.15} \right) = 9,0 \text{ kW}$$

$$\dot{W}_{MAX} = \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right) = 100 \left(1 - \frac{0 + 273.15}{20 + 273.15} \right) = 1,8 \text{ kW}$$

$$\dot{W}_{MAX} = \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T_3} \right) = 100 \left(1 - \frac{0 + 273.15}{5 + 273.15} \right) = 0,36 \text{ kW}$$

$$\dot{W}_{MAX} = \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T_4} \right) = 100 \left(1 - \frac{0 + 273.15}{0 + 273.15} \right) = 0 \text{ kW}$$



$$dE = 0 = \delta Q_1 - \delta Q_2 \Rightarrow \delta Q_1 = \delta Q_2 = \delta Q$$

$$dS = 0 = \frac{\delta Q}{T_0} - \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{ger } B}$$

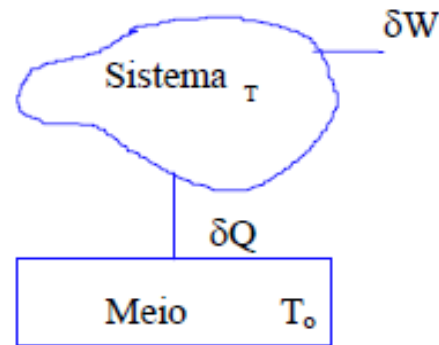
$$\delta S_{\text{ger } B} = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0} = \delta S \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \geq 0$$

Segunda Lei da Termodinâmica

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \delta\sigma$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{\sigma}$$

- Conceitualmente: Só podemos aumentar ou reduzir a entropia do sistemas via transferência de calor e via irreversibilidades internas.
- A propriedade entropia NÃO é conservativa !



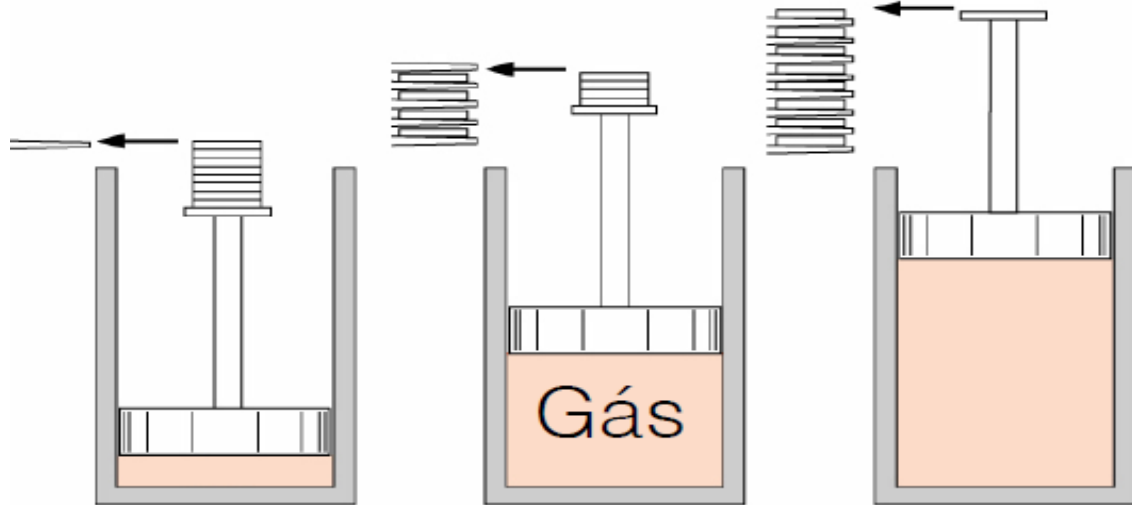
$$dS_{sist} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad dS_{meio} \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$

Processo Reversível

◆ **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).

Ciclo de Carnot

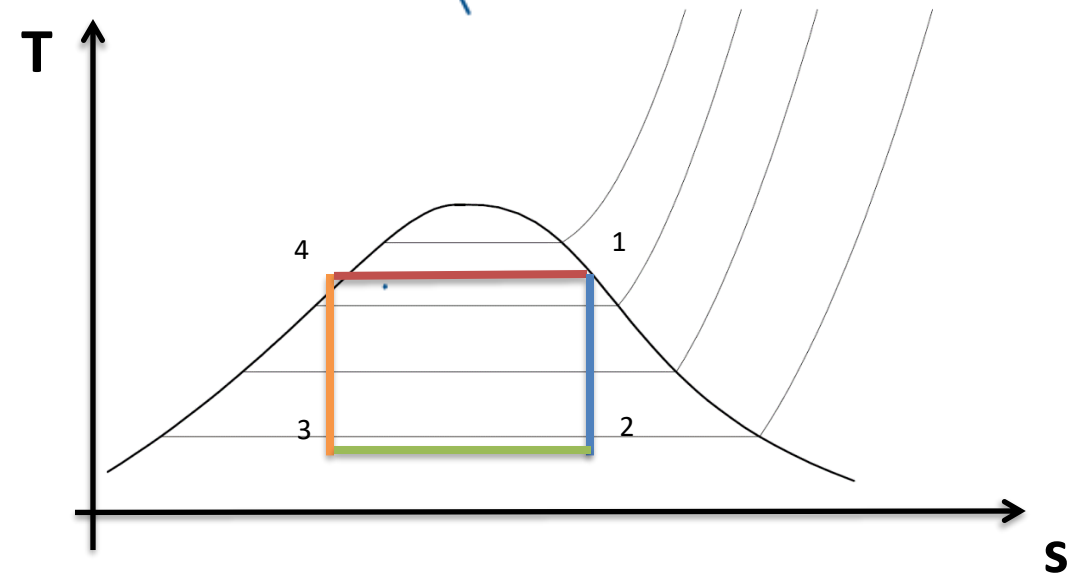
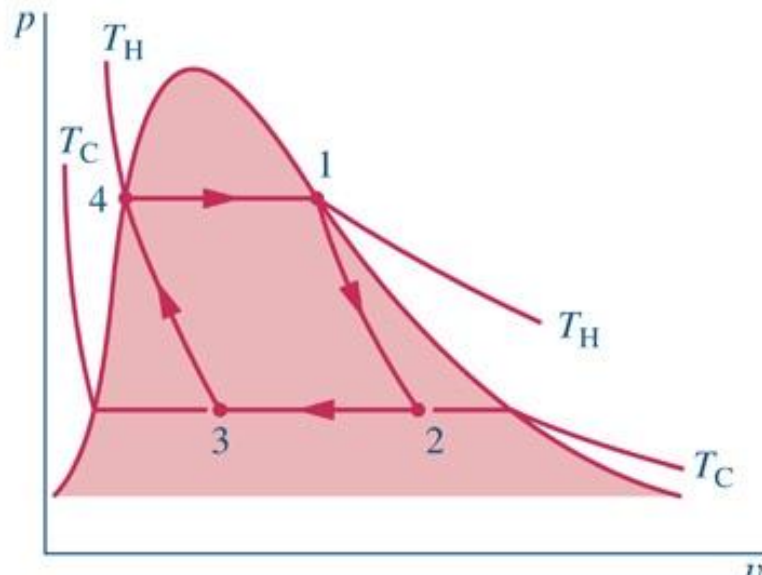


Sadi Carnot
1796-1832

- 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.

Revisão: Ciclo de Carnot

- ✓ Um processo isotérmico reversível, no qual calor é transferido para ou do reservatório a alta temperatura.
- ✓ Um processo **adiabático reversível**, no qual a temperatura do fluido de trabalho diminui desde a do reservatório a alta temperatura até a do outro reservatório.
- ✓ Um processo isotérmico reversível, no qual calor é transferido para ou do reservatório a baixa temperatura.
- ✓ Um processo adiabático reversível, no qual a temperatura do fluido de trabalho aumenta desde a do reservatório de baixa temperatura até a do outro reservatório.



Existe algum limite superior? - Carnot

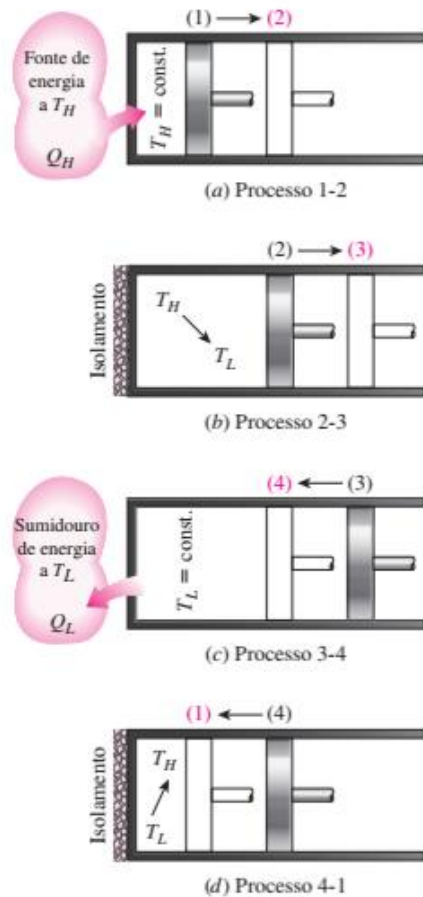


FIGURA 6-37 Execução do ciclo de Carnot em um sistema fechado.

Expansão isotérmica reversível (processo 1-2, $T_H = \text{constante}$). Inicialmente (estado 1), a temperatura do gás é T_H e o cabeçote do cilindro está em contato íntimo com uma fonte à temperatura T_H . Deixa-se o gás expandir lentamente, realizando trabalho sobre a vizinhança. À medida que o gás se expande, a temperatura do gás tende a diminuir. Mas, assim que a temperatura cai de uma quantidade infinitesimal dT , calor é transferido do reservatório para o gás, elevando a temperatura do gás para T_H . Desse modo, a temperatura do gás é mantida constante a T_H . Como a diferença de temperatura entre o gás e o reservatório nunca excede um valor infinitesimal dT , o processo de transferência de calor é reversível. O processo continua até que o pistão atinja a posição 2, e o calor total transferido para esse gás durante esse processo será Q_H .

Compressão isotérmica reversível (processo 3-4, $T_L = \text{constante}$). No estado 3, o isolamento do cabeçote é removido e o cilindro é colocado em contato com um sumidouro à temperatura T_L . Agora o pistão é empurrado por uma força externa, realizando trabalho sobre o gás. Quando o gás é comprimido, sua temperatura tende a se elevar. Mas assim que se eleva de uma quantidade infinitesimal dT , calor é transferido do gás para o sumidouro, fazendo com que a temperatura do gás caia para T_L . Desse modo, a temperatura do gás permanece constante (T_L). Como a diferença de temperatura entre o gás e o sumidouro nunca excede um valor infinitesimal dT , o processo de transferência de calor é reversível. O processo continua até que o pistão atinja o estado 4, e o calor total rejeitado pelo gás durante esse processo será Q_L .

Corolários da Termodinâmica e Ciclo de Carnot

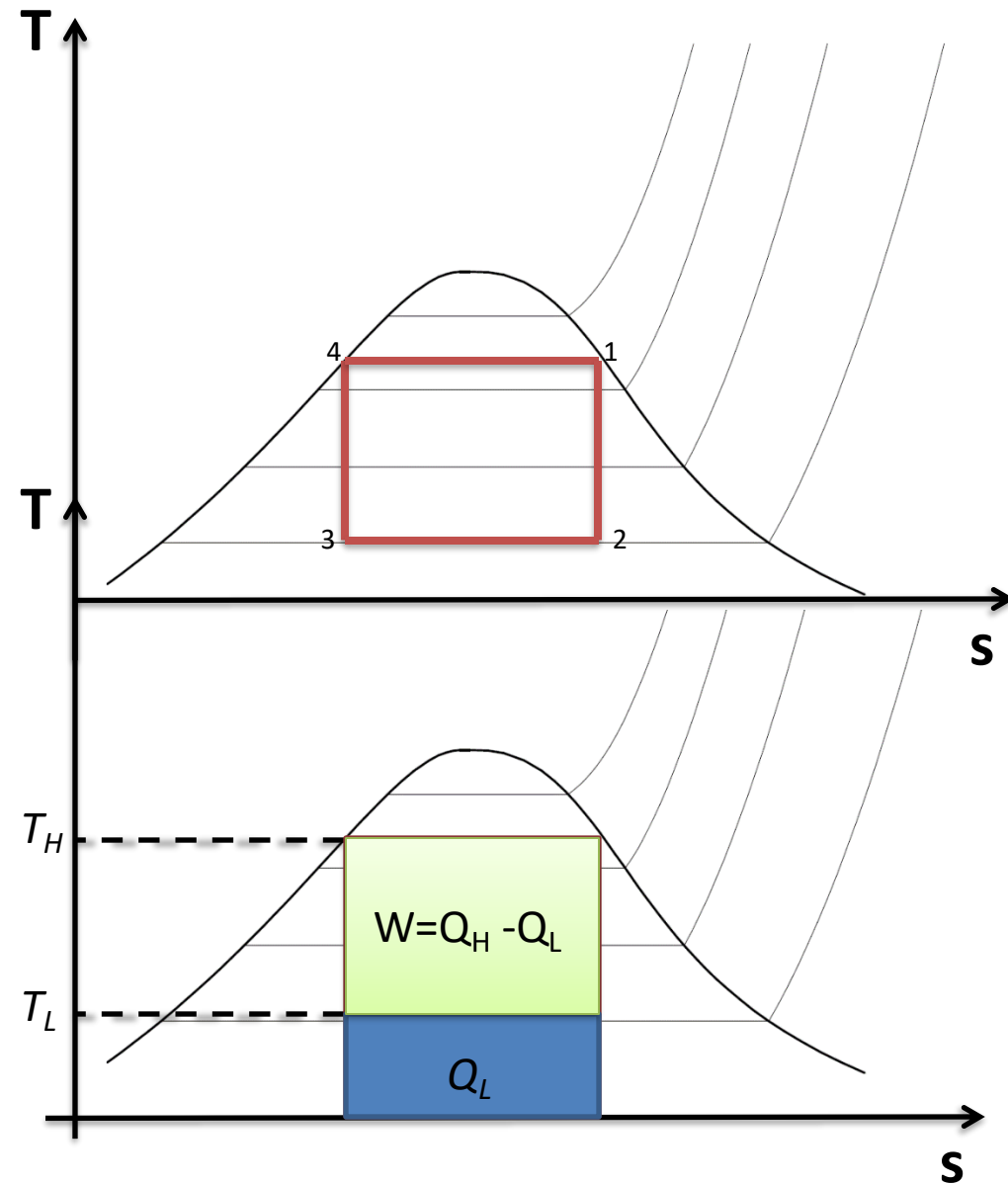
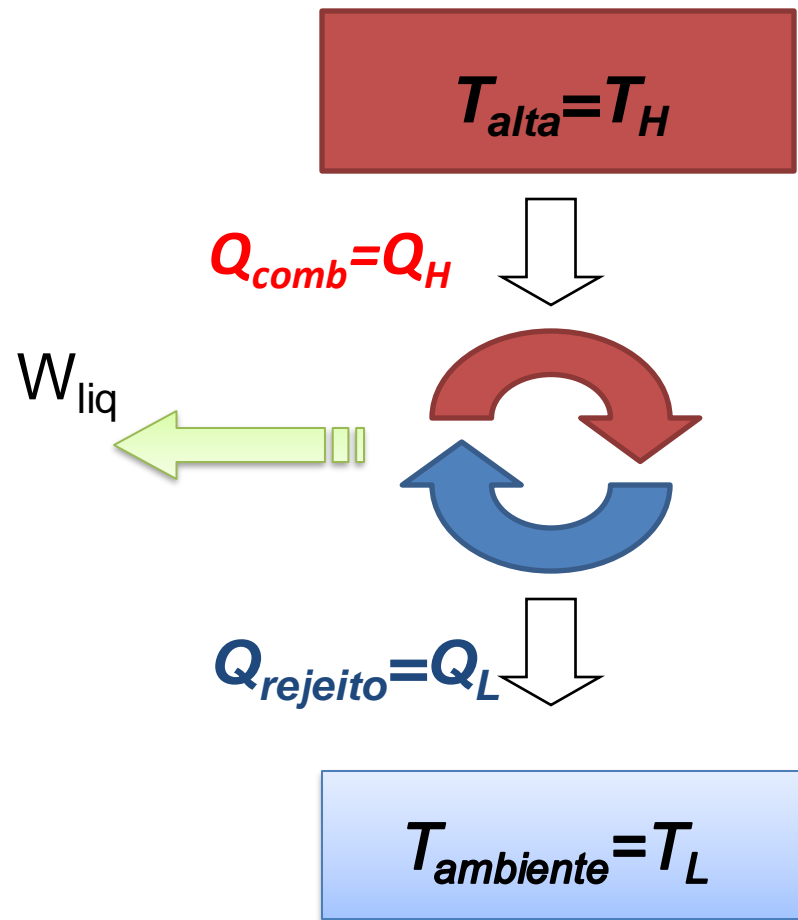
1º Corolário: é impossível construir motor que opere entre dois reservatórios térmicos dados e que seja mais eficiente que um motor térmico reversível operando entre os mesmos dois reservatórios.

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!

Revisão: Ciclo Ideal de Carnot



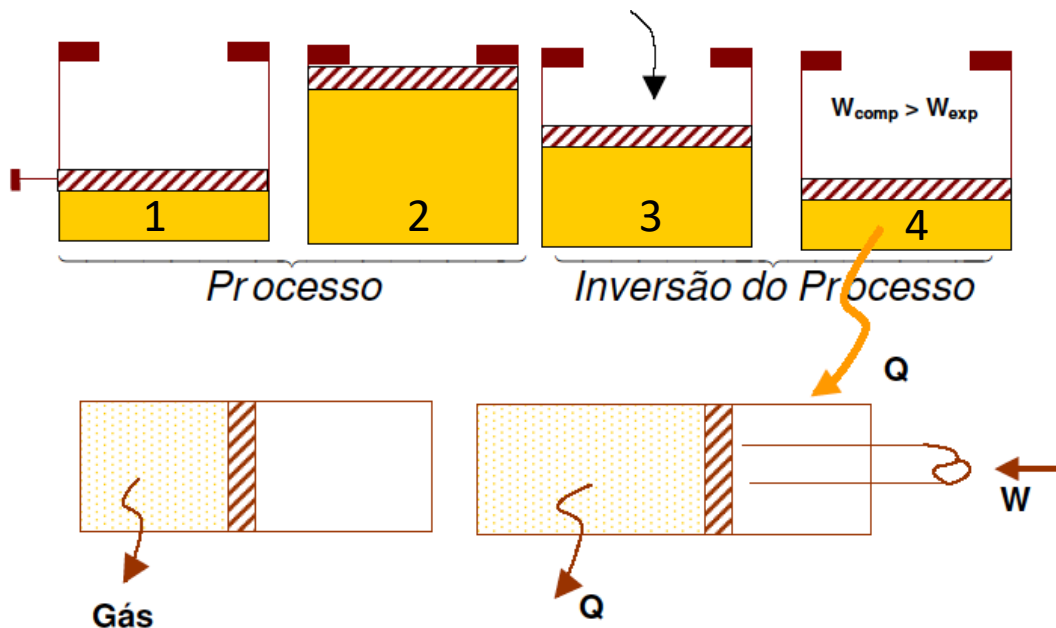
Exercício

- Dois corpos idênticos, de calor específico constante a T_1 e T_2 , respectivamente, são usados como reservatórios térmicos para uma máquina térmica. Se os dois corpos permanecem a pressão constante e não experimentam mudanças de fase, considerando C_p constante, demonstre que a quantidade de trabalho produzida é:

$$W = C_p (T_1 + T_2 - 2T_f) \qquad T_f = (T_1 \cdot T_2)^{1/2}$$

- No qual, T_f é a temperatura final alcançada por ambos os corpos. Demonstre que, quando W é máximo:

Racional de um processo reversível.



➤ Vamos analisar cada processo:

- ✓ 1-2 Expansão entre 1 e 2 (irreversível)
- ✓ 2-3 Processo de compressão, conseguimos voltar as condições de origem?
- ✓ 3-4 Apenas se houver algum vestígio com o meio.

$$\Delta U = Q_{12} - W_{12} \longrightarrow W_{12} = U_1 - U_2$$

$$\Delta U = Q_{23} - W_{23} \longrightarrow W_{23} = U_2 - U_3$$

$$\Delta U = Q_{34} - W_{34} \longrightarrow Q_{34} = U_4 - U_3$$

$$W_{12} > |W_{23}| \quad \longrightarrow \quad Q_{34} = U_4 - U_3$$

Portanto para o estado 4 ser igual ao 1, devemos ter.

Processos Irreversíveis

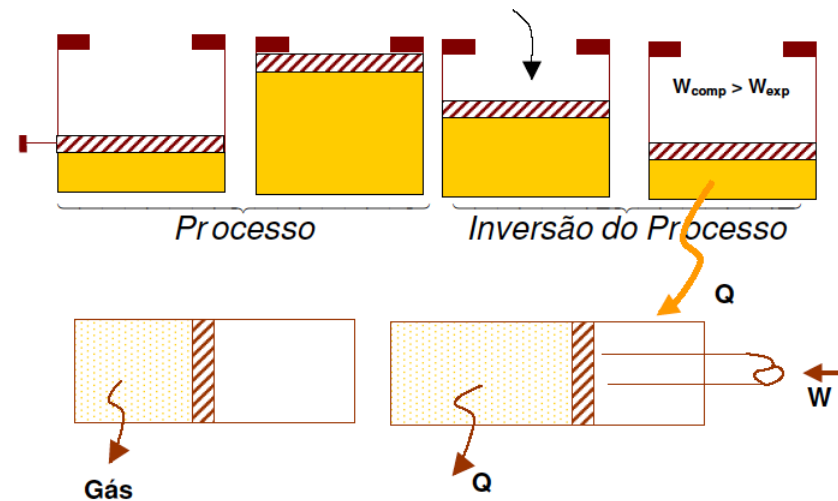
➤ Fornece o sentido da evolução espontânea de um processo:

✓ Processos Irreversíveis:

- Atrito.
- Expansão não resistida.
- Troca de calor com diferenças finitas de temperatura.
- Misturas.
- Etc...

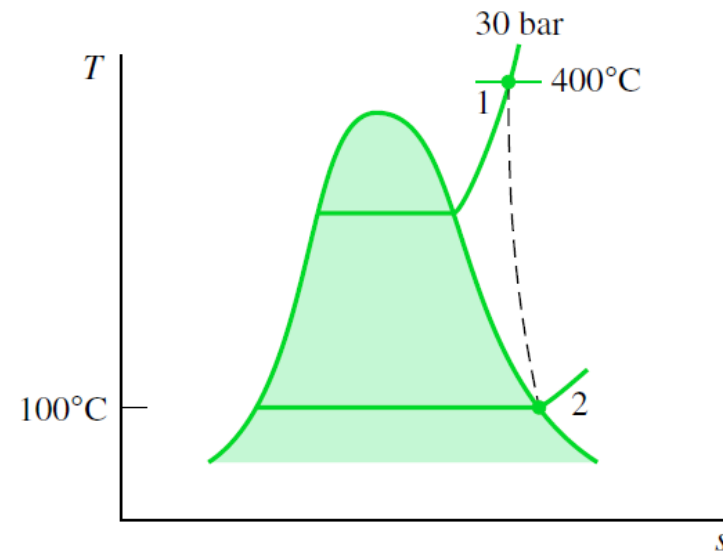
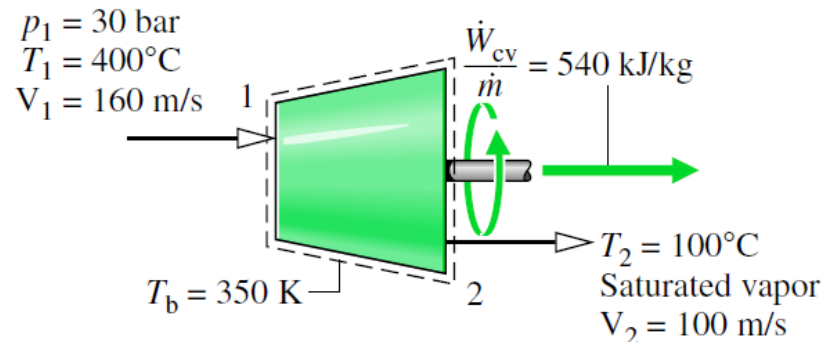
✓ Tipos de irreversibilidades:

- Internas.
- Externas.



Exemplo 1

- Vapor de água entra em uma turbina com pressão de 30 bar, temperatura a 400 °C e uma velocidade de 160 m/s. Vapor saturado a 100 °C sai com uma velocidade de 100 m/s .A turbina desenvolve um trabalho de 540 kJ/kg de vapor. Trocas de calor da turbina com o ambiente ocorrem a uma temperatura média da superfície de 350 K. Determine a geração de entropia em kJ/kgK. Desconsidere as variações de energia potencial.







➤ Partes importantes do livro do Çengel

6-2 RESERVATÓRIOS DE ENERGIA TÉRMICA

Ao desenvolver a segunda lei da Termodinâmica, é conveniente conceber um corpo hipotético com uma *capacidade de energia térmica* (massa \times calor específico) relativamente grande, que possa fornecer ou remover quantidades finitas de calor sem sofrer qualquer variação de temperatura. Tal corpo é chamado de **reservatório de energia térmica**, ou apenas reservatório. Na prática, grandes corpos de água como os oceanos, lagos e rios, bem como o ar atmosférico, podem ser modelados como reservatórios de energia térmica, por conta das grandes capacidades de armazenamento de energia térmica ou massas térmicas (Fig. 6-6). No inverno, por exemplo, a *atmosfera* não é aquecida em decorrência da perda de calor das residências. Da mesma maneira, os megajoules de energia dissipada em grandes rios pelas usinas de potência não provocam nenhuma variação significativa na temperatura da água.

Um *sistema bifásico* também pode ser modelado como um reservatório, uma vez que ele pode remover e liberar grandes quantidades de calor e, ao mesmo tempo, permanecer à temperatura constante. Outro exemplo conhecido de reservatório de energia térmica é o *forno industrial*. As temperaturas da maioria dos fornos são controladas cuidadosamente, e eles podem fornecer grandes quantidades de energia térmica na forma de calor de um modo essencialmente isotérmico. Portanto, eles podem ser modelados como reservatórios.

Na verdade, um corpo não precisa ser muito grande para ser considerado um reservatório. Todo corpo cuja capacidade de energia térmica seja grande com relação à quantidade de energia que ele fornece ou remove pode ser modelado como um reservatório. O ar de uma sala, por exemplo, pode ser tratado como um reservatório na análise da dissipação de calor de um aparelho de TV que está dentro da sala, uma vez que a quantidade de calor transferido do aparelho de TV para o ar da sala não é suficientemente grande para gerar um efeito perceptível sobre a temperatura do ar da sala.

Um reservatório que fornece energia na forma de calor é chamado de **fonte**, e um reservatório que recebe energia na forma de calor é chamado de **sumidouro** (Fig. 6-7). Os reservatórios de energia térmica são chamados de **reservatórios térmicos**, uma vez que eles fornecem ou removem energia sob a forma de calor.

Transferência de calor para o meio ambiente a partir de fontes industriais é uma das grandes preocupações de ambientalistas e engenheiros. O gerenciamento irresponsável da energia dissipada por essas instalações pode aumentar significativamente a temperatura de partes do ambiente, causando a chamada *poluição térmica*. Caso não seja cuidadosamente controlada, a poluição térmica pode afetar gravemente a vida aquática nos lagos e rios. Entretanto, com projeto e gerenciamento cuidadosos, a energia dissipada em grandes corpos de água pode ser usada para melhorar a qualidade da vida aquática, mantendo os aumentos de temperatura locais dentro de níveis seguros e desejáveis.

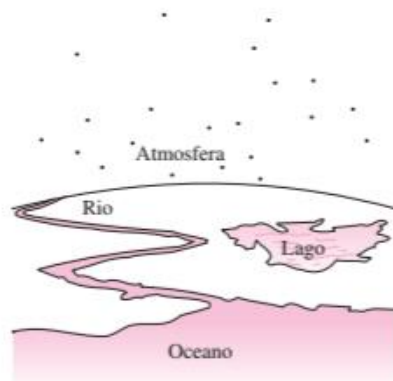


FIGURA 6-6 Corpos com massas térmicas relativamente grandes podem ser modelados como reservatórios de energia térmica.

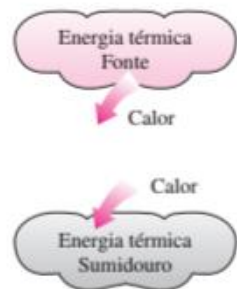


FIGURA 6-7 Uma fonte fornece energia sob a forma de calor e um sumidouro a remove.

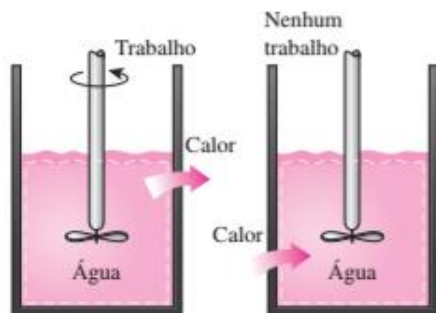


FIGURA 6-8 Trabalho pode ser sempre convertido em calor de forma direta e completa, mas o inverso não é verdadeiro.

6-3 MÁQUINAS TÉRMICAS

Como já foi mencionado, trabalho pode ser facilmente convertido em outras formas de energia, mas a conversão de outras formas de energia em trabalho não é tão fácil. O trabalho mecânico realizado pelo eixo mostrado na Fig. 6-8, por exemplo, é convertido primeiramente em energia interna da água. Essa energia pode então ser retirada da água sob a forma de calor. Sabemos por experiência que qualquer tentativa de realizar o processo inverso falhará. Ou seja, transferir calor para a água não fará o eixo girar. A partir dessa e de outras observações, concluímos que trabalho pode ser convertido em calor de forma direta e completa, mas a conversão de calor em trabalho exige a utilização de dispositivos especiais. Esses dispositivos são chamados de **máquinas térmicas**.

As máquinas térmicas diferem umas das outras consideravelmente, mas todas têm as seguintes características (Fig. 6-9):

1. Recebem calor de uma fonte à alta temperatura (energia solar, fornalha, reator nuclear, etc.).
2. Convertem parte desse calor em trabalho (em geral, na forma de um eixo rotativo).
3. Rejeitam o restante do calor para um sumidouro à baixa temperatura (a atmosfera, os rios, etc.).
4. Operam em um ciclo.

Normalmente, máquinas térmicas e outros dispositivos cíclicos utilizam um fluido a partir de e para o qual calor é transferido enquanto realizam um ciclo. Esse fluido é chamado de **fluido de trabalho**.

O termo *máquina térmica* é usado com frequência em um sentido mais amplo, incluindo dispositivos que produzem trabalho e não operam em um ciclo termodinâmico. Nessa categoria incluem-se máquinas que envolvem combustão interna, como as turbinas a gás e os motores de automóveis. Esses dispositivos operam em um ciclo mecânico, mas não em um ciclo termodinâmico, uma vez que o fluido de trabalho (os gases de combustão) não passam por um ciclo completo. Em vez de serem resfriados até a temperatura inicial, os gases de exaustão são descarregados e substituídos pela mistura de ar e combustível ao final do ciclo.

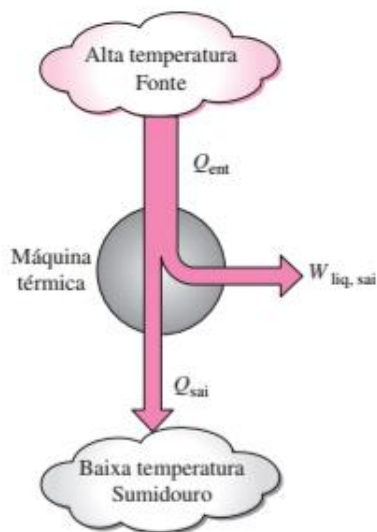
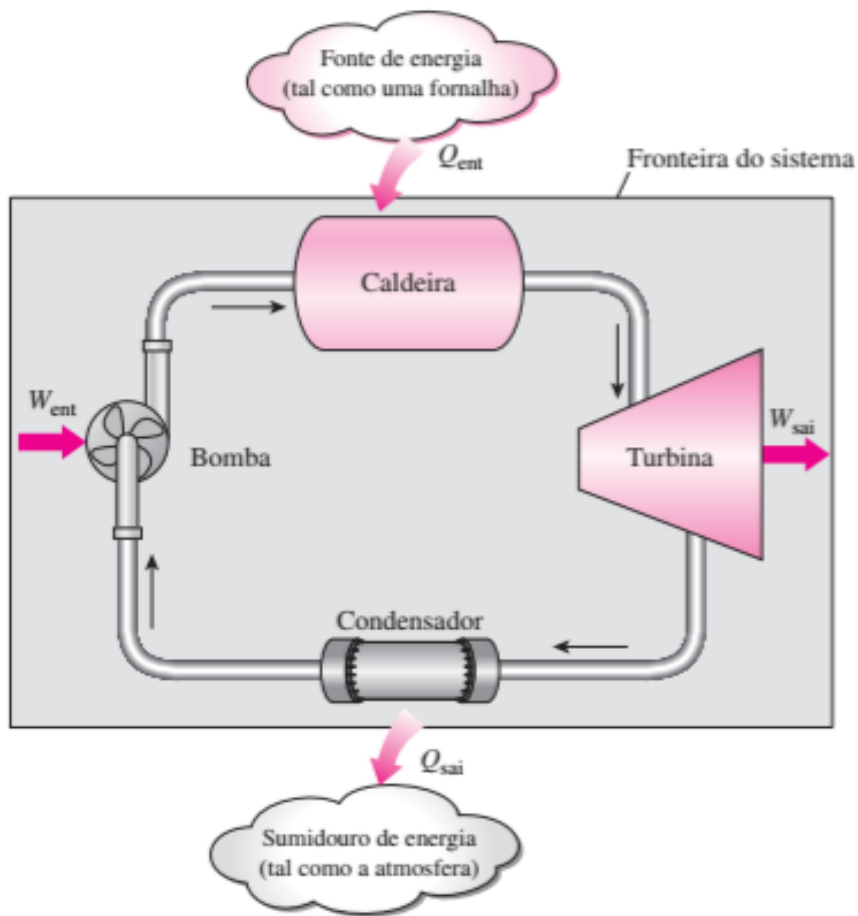


FIGURA 6-9 Parte do calor recebido por uma máquina térmica é convertida em trabalho, enquanto o restante é rejeitado para um sumidouro.



Observe que as direções das interações de calor e trabalho são indicadas pelos subscritos *ent* e *sai*. Assim, as quatro grandezas descritas são sempre *positivas*.

O trabalho líquido dessa usina de potência é simplesmente a diferença entre a saída total de trabalho e a entrada total de trabalho (Fig. 6-11):

$$W_{\text{liq, sai}} = W_{\text{sai}} - W_{\text{ent}} \quad (\text{kJ}) \quad (6-1)$$

O trabalho líquido pode ser também determinado apenas pelos dados de transferência de calor. Os quatro componentes da usina a vapor possuem entrada e saída de massa e, portanto, devem ser tratados como sistemas abertos. Esses componentes, juntamente com os tubos de conexão, sempre contêm o mesmo fluido (sem contar o vapor que pode eventualmente vazar, é claro). Nenhuma massa entra ou sai desse sistema, o qual é indicado pela área sombreada da Fig. 6-10; assim, ele pode ser analisado como um sistema fechado. Lembre-se de que em um sistema fechado realizando um ciclo a variação da energia interna ΔU é zero, portanto o trabalho líquido do sistema é igual à transferência líquida de calor para o sistema:

$$W_{\text{liq, sai}} = Q_{\text{ent}} - Q_{\text{sai}} \quad (\text{kJ}) \quad (6-2)$$

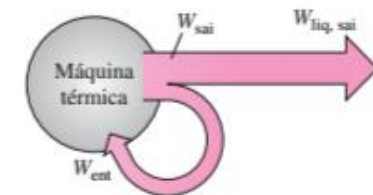


FIGURA 6-11 Uma parte do trabalho produzido por uma máquina térmica é consumida internamente para manter uma operação contínua.

FIGURA 6-10 Representação esquemática de uma usina de potência a vapor.

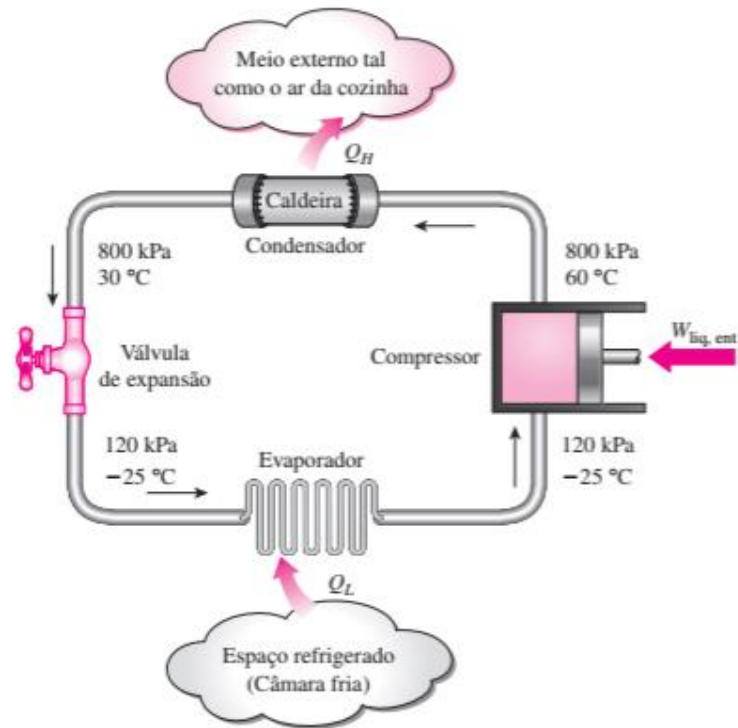


FIGURA 6-19 Componentes básicos de um sistema de refrigeração e condições típicas de operação.

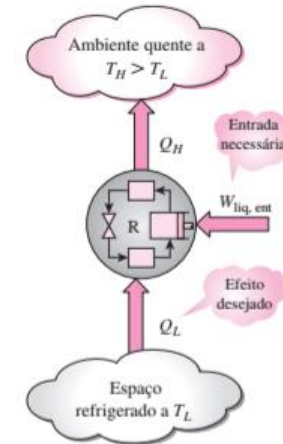


FIGURA 6-20 O objetivo de um refrigerador é remover Q_L do espaço refrigerado.



FIGURA 6-23 Quando instalado ao contrário, o aparelho de condicionamento de ar funciona como uma bomba de calor. BLONDIE © KING FEATURES SYNDICATE.