

Capítulo 3 – A Segunda Lei da Termodinâmica

3.1 – Enunciados da Lei

3.2 – Máquinas Térmicas

3.3 – Escalas de Temperaturas Termodinâmicas

3.4 – Entropia

3.5 – Variações da Entropia de um Gás Ideal

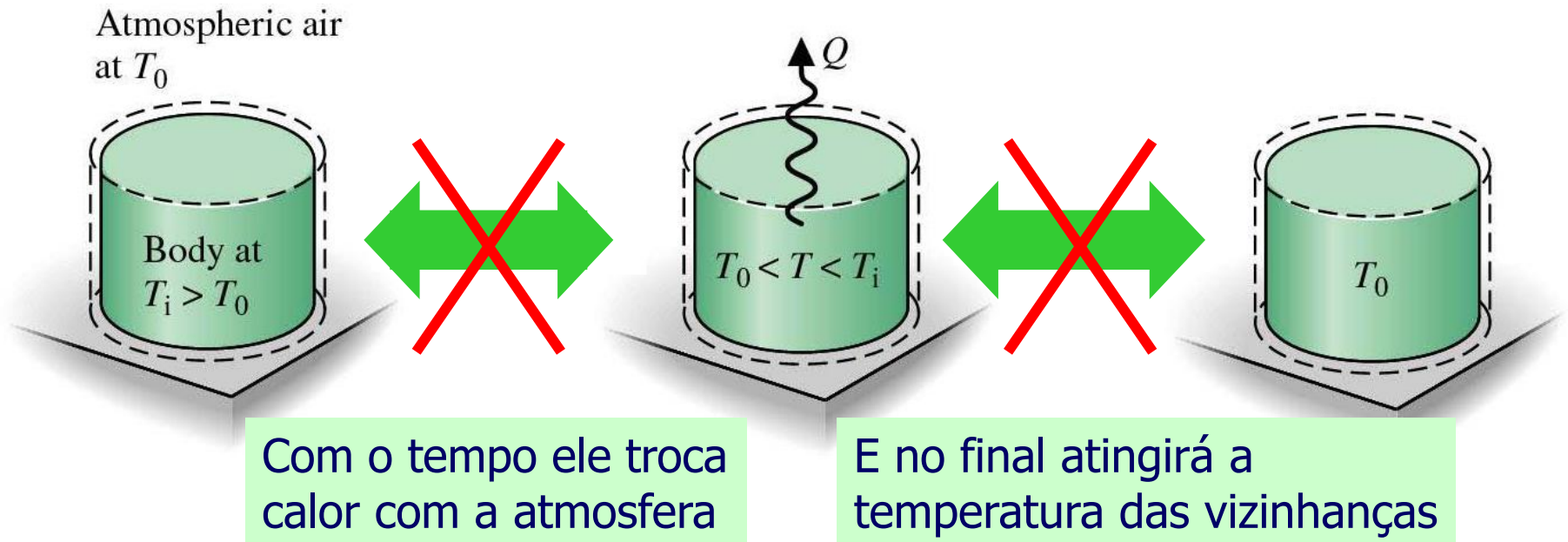
3.6 – A Terceira Lei da Termodinâmica

Objetivos

- 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**;

Troca de calor espontânea

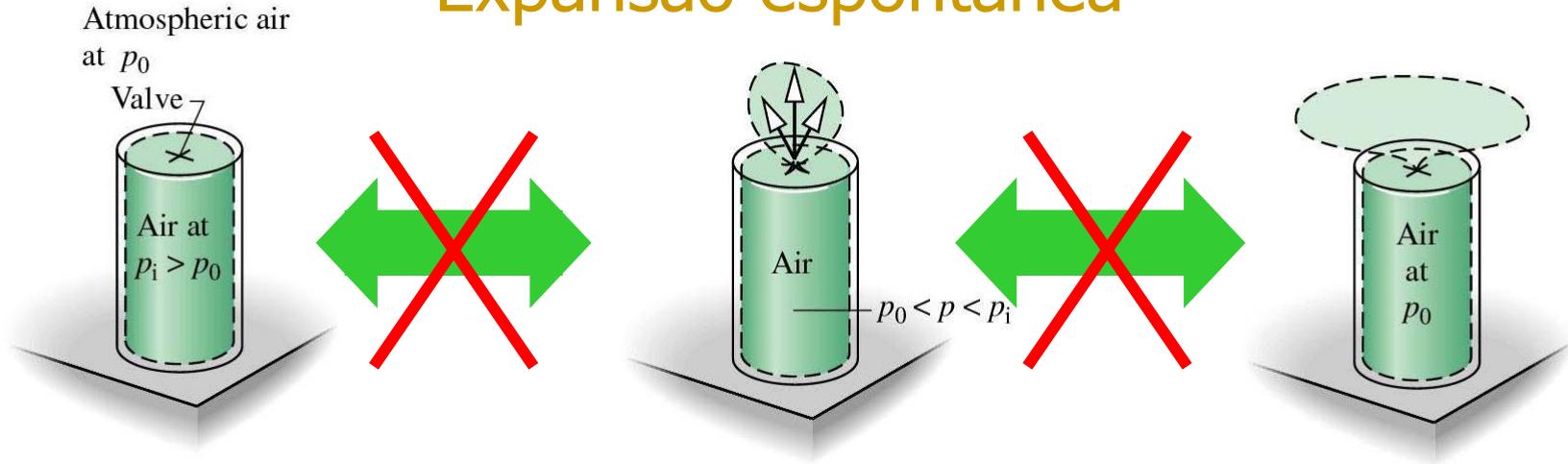
- Um objeto a uma temperatura elevada T_i é colocado em contato com o ar atmosférico à $T_o < T_i$;



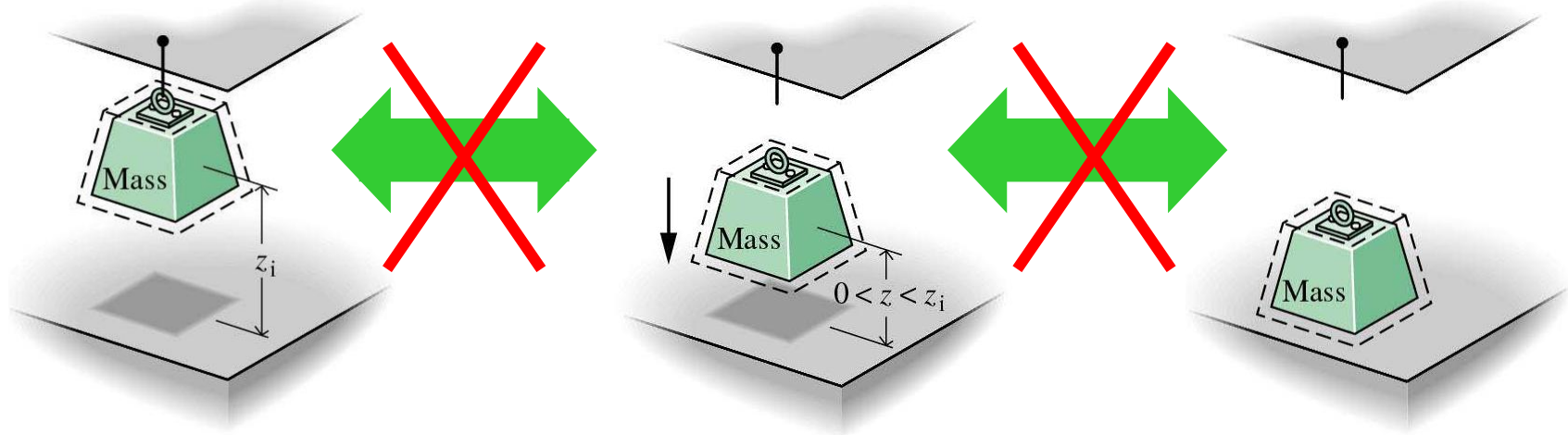
Apesar da **energia total** do sistema ser **conservada**, o processo **inverso** não ocorre **espontaneamente**

Processos espontâneos

Expansão espontânea



Massa em queda



A Direção dos Processos

- 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.

O Trabalho Máximo que pode ser obtido num Processo

- 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.

Aspectos da Segunda Lei da TD

- ▶ Prever a **direção** dos processos,
- ▶ Estabelecer as condições de **equilíbrio**,
- ▶ Determinar o **melhor** desempenho teórico de sistemas
- ▶ Avaliar fatores de **perda** ou **rendimento**

Definições da Segunda Lei

- O Estudo da Segunda Lei da Termodinâmica remonta às primeiras décadas do século XIX.
- Há vários enunciados da 2ª Lei.
- São baseados em observações experimentais.

- **Importantes:**

Enunciado de Clausius

Enunciado de Kelvin-Planck

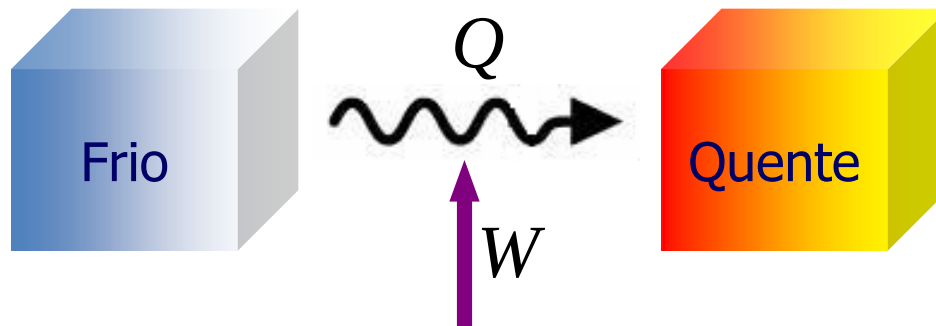
Enunciado de Clausius da 2ª Lei

- 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.

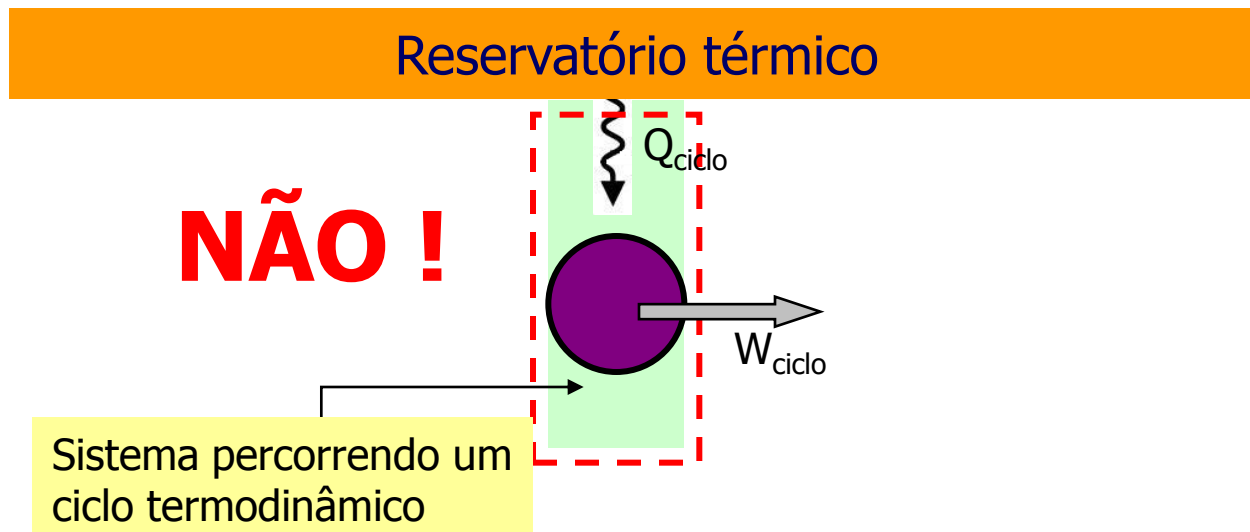


Conceito de Reservatório Térmico

- **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:

$$Q_{ciclo} \leq 0$$

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.

Demonstrando Irreversibilidades

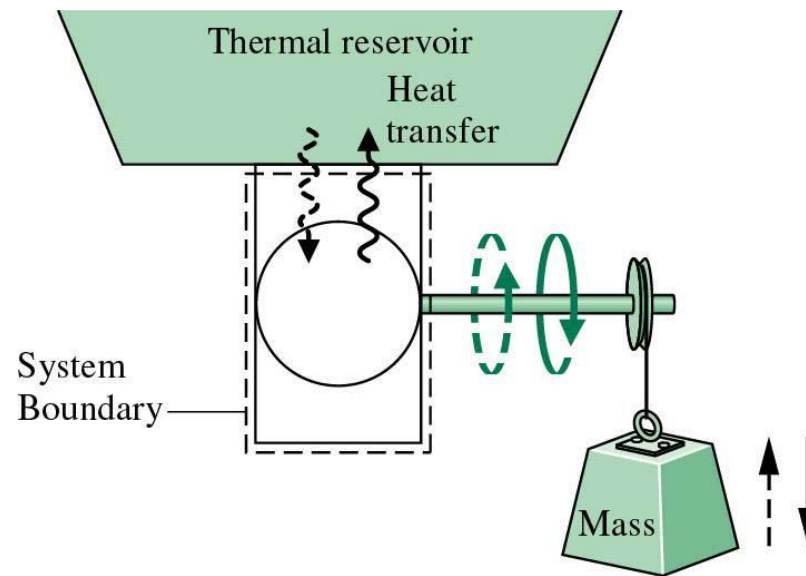
- Faz-se uso da seguinte **metodologia**:
 - Supõem-se que **há uma maneira** de retornar o sistema e suas vizinhanças a seus respectivos estados iniciais;
 - Mostra-se que, como consequência dessa hipótese, seria **possível imaginar** um sistema que **produzisse trabalho** enquanto nenhum outro efeito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

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

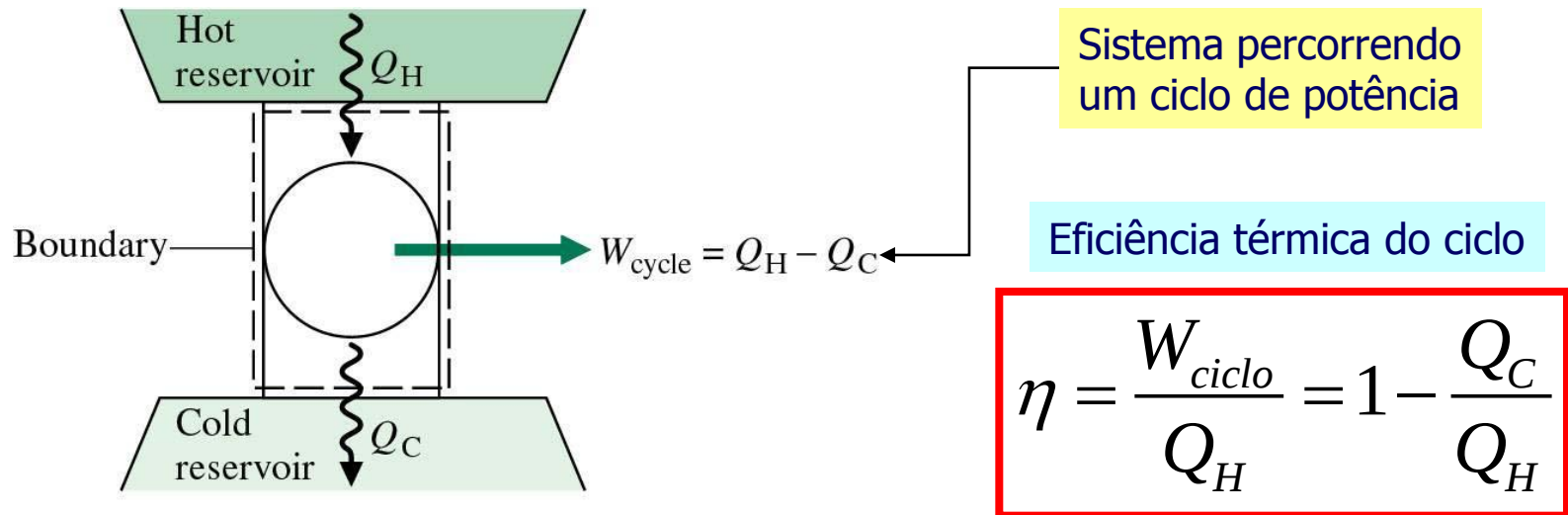
- Para sistemas executando um ciclo, **sem** irreversibilidades:

$$W_{ciclo} = 0$$

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

$$W_{ciclo} < 0$$

Eficiência de Ciclos de Potência

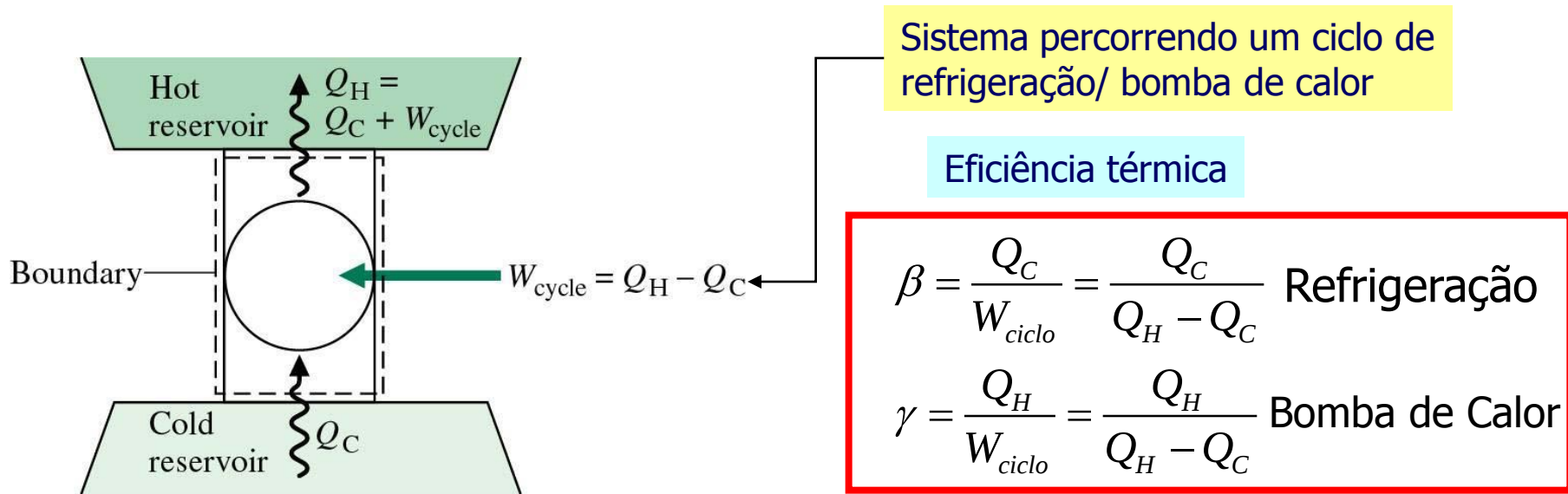


- Se **não houvesse** a transferência de calor para o reservatório frio, a eficiência seria de **100%**;
- Porém, sem o reservatório frio **viola-se** o enunciado de Kelvin-Planck;
- Decorre daí um **corolário de Carnot**, que diz: **todos** os ciclos de potência têm eficiência **menor** que 100%.

Corolários de Carnot para Ciclos de Potência

- 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**;

Eficiência de Refrigeração/ Bomba de Calor

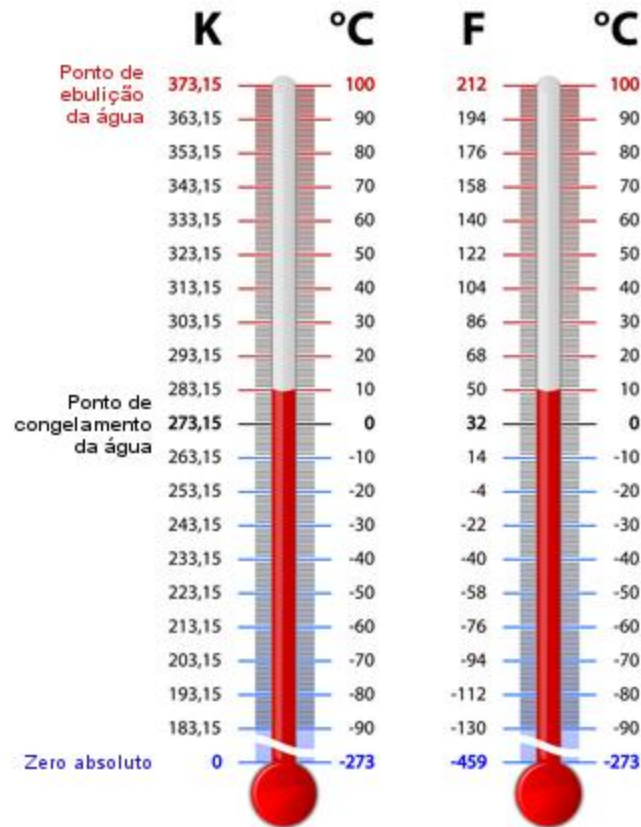


- Se **não houvesse** a necessidade do fornecimento de trabalho ao ciclo, os coeficientes de desempenho seriam **infinitos**;
- Porém sem o fornecimento de trabalho teríamos a **violação** do **enunciado de Clausius**;
- Segue daí um **Corolário**, que diz: **todos** os ciclos de refrigeração/ bomba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

Escalas de Temperaturas Termodinâmicas



T_c = temperatura em Celsius

T_k = temperatura em Kelvin

T_F = temperatura em Fahrenheit

$$T_c = T_k - 273,15$$

$$T_c = 5/9 (T_F - 32)$$

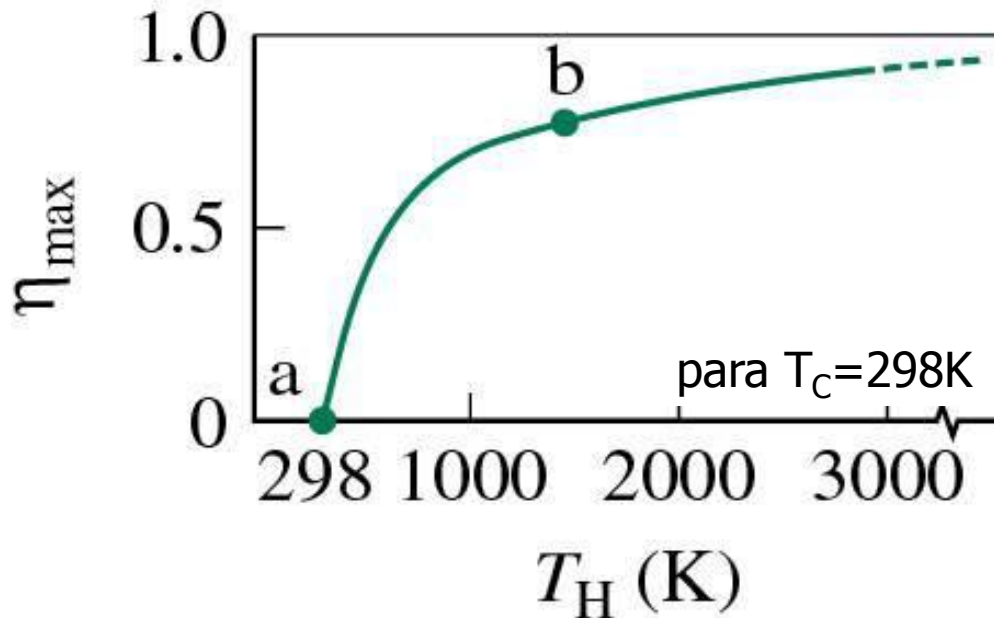
Escalas termométricas: Kelvin, Fahrenheit e Celsius. Ilustração:
Designua / Shutterstock.com

Eficiência Máxima

- Para ciclos de potência:

Eficiência de Carnot

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$



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:

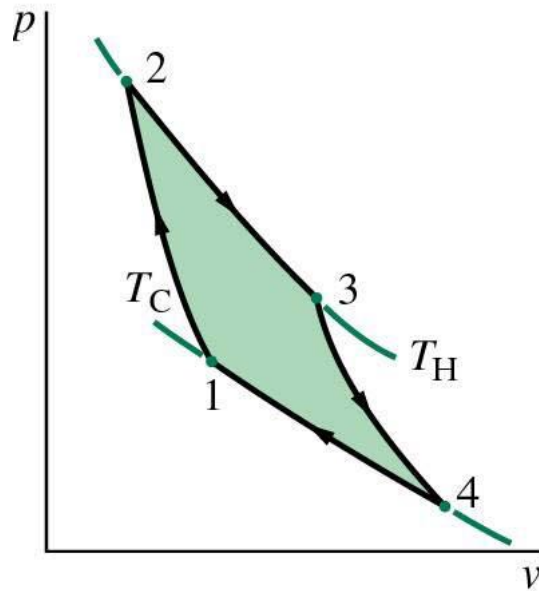
$$\beta_{máx} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

- Para bombas de calor:

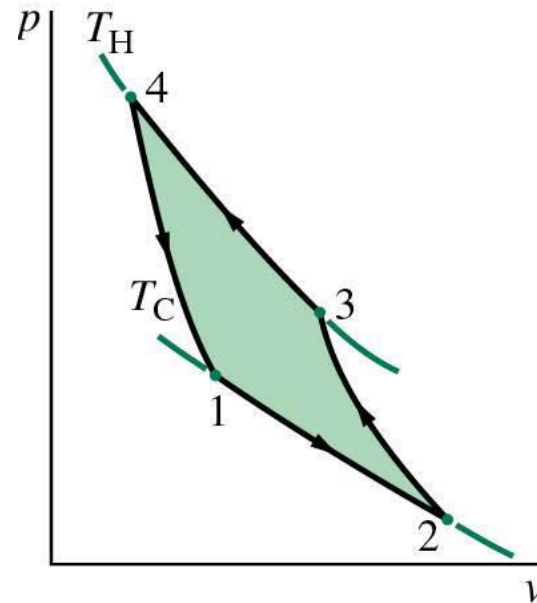
$$\gamma_{máx} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

Ciclo de Carnot

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

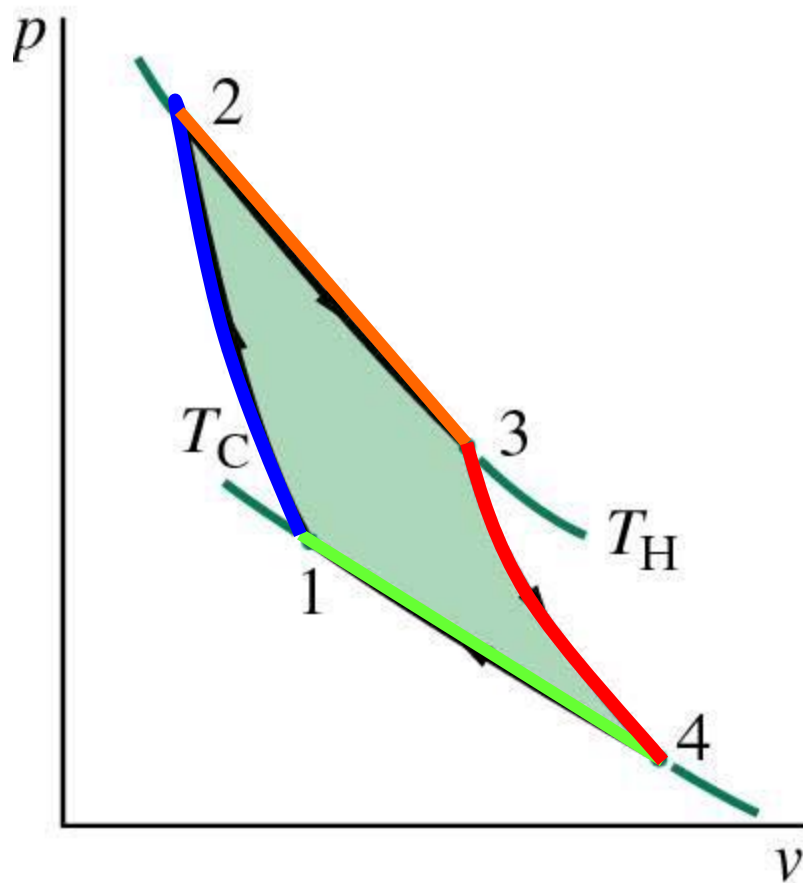


Ciclo de potência Carnot



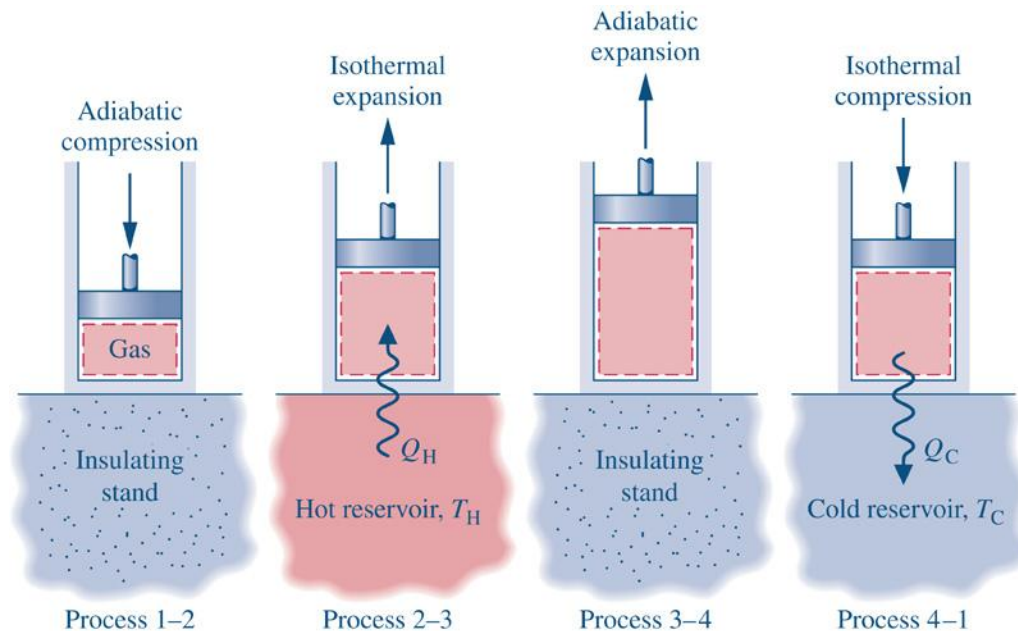
Ciclo de refrigeração/bomba de calor Carnot

Ciclo de potência

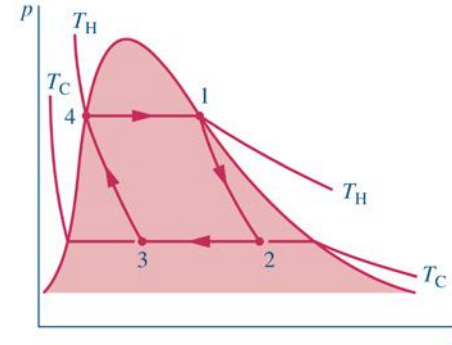
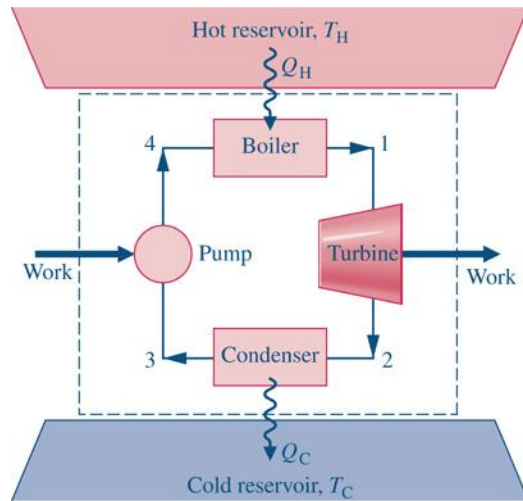


1-2: Compressão adiabática até 2, onde temperatura é T_h ;
2-3: Expansão isotérmica, recebendo energia do reservatório quente à T_h ;
3-4: Expansão adiabática até a temperatura cair para T_c ;
4-1: Compressão isotérmica, cedendo energia ao reservatório frio à T_c .

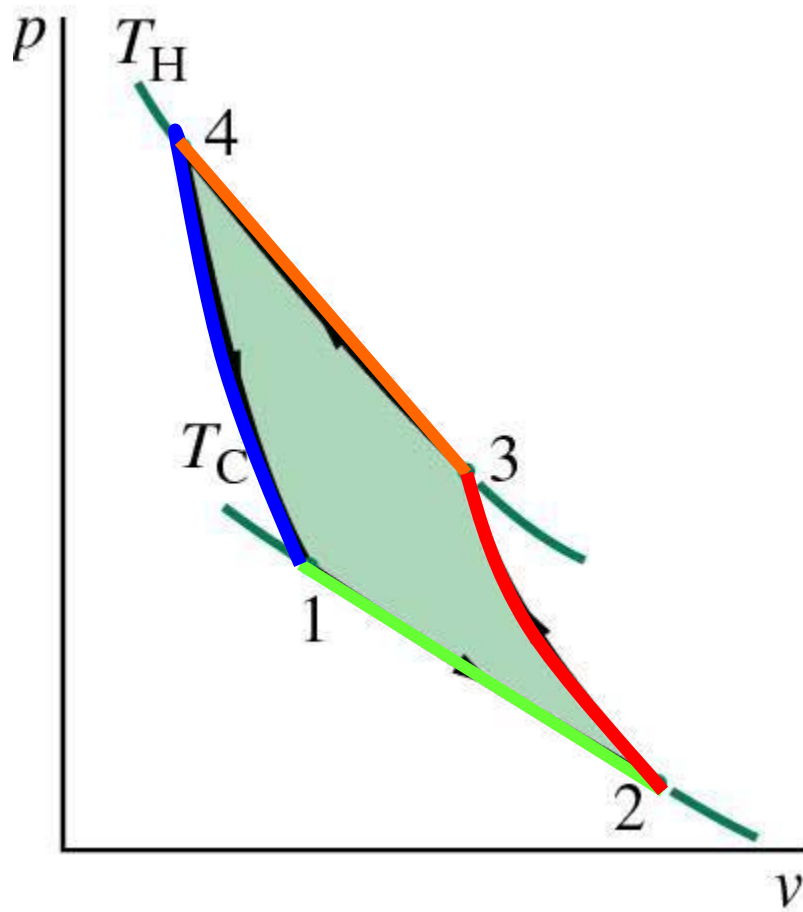
Ciclo de Potência em Cilindro-Pistão



Ciclo de Potência de Carnot à Vapor



Ciclo de Refrigeração/ Bomba de Calor



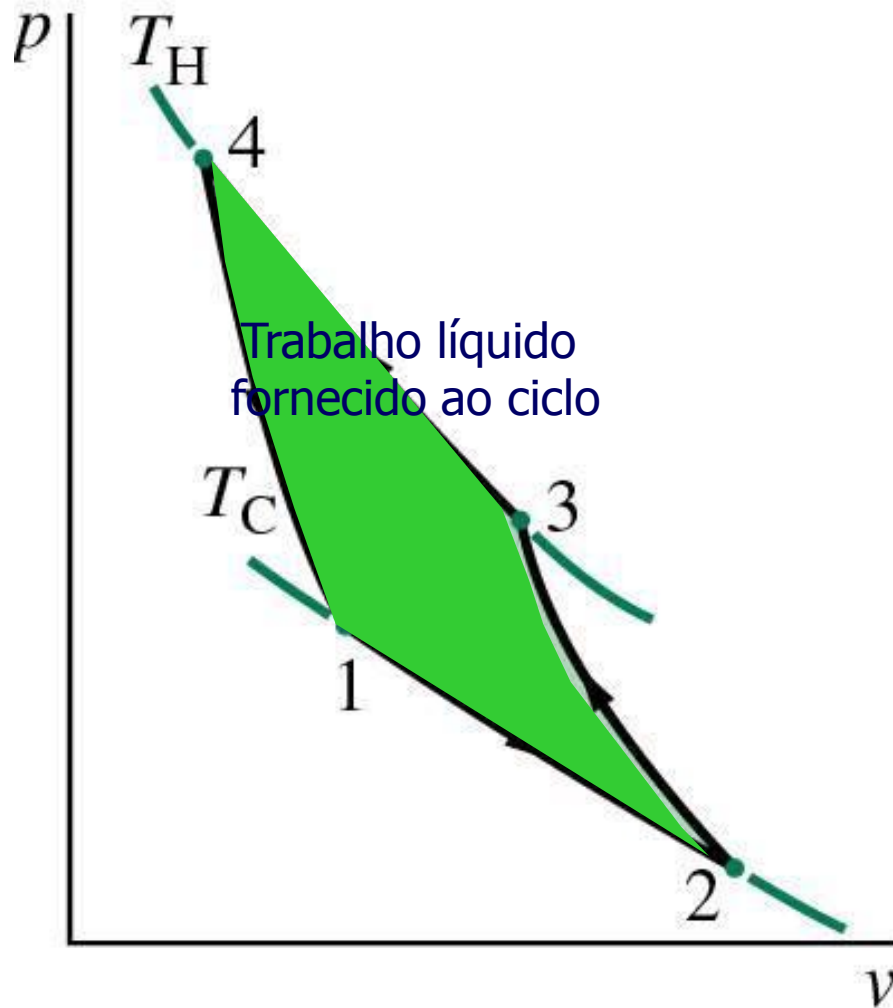
1-2: Expansão isotérmica, recebendo energia do reservatório frio à T_C ;

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



A 3ª Lei da Termodinâmica

“Uma substância pura e cristalina na temperatura do zero absoluto possui ENTROPIA igual a zero”

LISTA 5 - Capítulo 3: A 2ª Lei da Termodinâmica

Entrega dia 15 de outubro

- Resolva os seguintes exercícios do Cap.7 do livro Introdução à Termodinâmica para a Engenharia – Sonntag & Borgnakke (arquivo disponível na página da Profª Marivone)
- 7.6
- 7.12
- 7.15
- 7.27
- 7.48