

TERMODINÂMICA

2º LEI DA TERMODINÂMICA

R. Sobral

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

rodolfo.sobral@cefet-rj.br

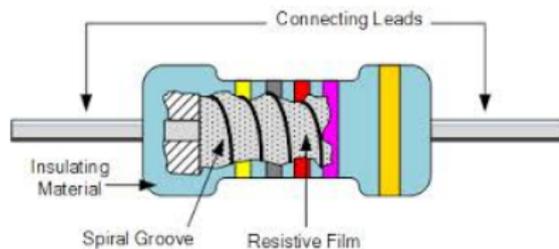
Programa do Curso - Avaliação 01

- Breve Revisão
- Lei Zero da Termodinâmica
- Trabalho e Calor
- 1º Lei da Termodinâmica
- 2º Lei da Termodinâmica
- Substâncias Puras

Ementa

- 1 Conceitos Básicos
 - Definição
- 2 Ciclos
- 3 Sistemas Fechados
- 4 Sistemas Abertos

Segunda Lei da Termodinâmica



Espontaneidade do efeito Peltier e não espontaneidade do efeito Seebeck. Ambos os casos obedecem a lei zero e a primeira lei da termodinâmica, porém o segundo caso viola a segunda lei da termodinâmica denotando sua inviabilidade

Segunda Lei da Termodinâmica

Se um processo não viola a primeira lei da termodinâmica não necessariamente o mesmo ocorrerá de forma espontânea, tal evidência experimental originou a formulação da segunda lei da termodinâmica.

Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica estabelece limites teóricos no desempenho de equipamentos termomecânicos e grau de realização de reações químicas através da função de estado denominada entropia.

Primeira Lei da Termodinâmica

A primeira lei apresentou a relação entre calor e trabalho, e que para processos cíclicos há equivalência $\oint dU = 0$, ou seja, $\oint \delta W = \oint \delta Q$ tal qual apresenta o Esquema de Poincaré. Denotando que as máquinas podem percorrer um ciclo termodinâmico convertendo calor em trabalho útil.

Segunda Lei da Termodinâmica

Exprime restrição no processo de conversão de trabalho útil, havendo dependência direcional nos processos naturais e espontâneas.

Enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica:

- Kelvin - Planck
- Clausius

Enunciado de Kelvin - Planck

É impossível qualquer sistema operando em ciclos, converter integralmente calor proveniente de um reservatório de alta temperatura em trabalho, sem que haja rejeição de calor para o reservatório de baixa temperatura.

Experimento denotando a impossibilidade de Lord Kelvin acerca de um ciclo em contato com apenas um reservatório de temperatura

Enunciado de Clausius

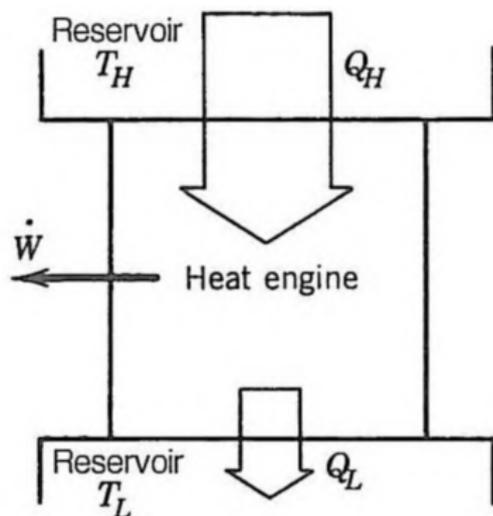
É impossível qualquer sistema operando em ciclos, que calor proveniente do reservatório de baixa temperatura seja transferido para o reservatório de alta temperatura, sem que haja inserção de trabalho nesta operação.

Máquinas Térmicas

Equipamento ou conjunto de equipamentos que, operando segundo um ciclo termodinâmico entre dois reservatórios térmicos com temperaturas distintas, converte calor em trabalho de eixo.

- T_H → Temperatura do reservatório de alta temperatura
- T_L → Temperatura do reservatório de baixa temperatura
- Q_H → Quantidade de calor transferida a máquina térmica pelo reservatório de alta temperatura
- Q_L → Quantidade de calor transferida ao meio externo pela máquina térmica

Motor Térmico



Analisando o modelo mais simples, ciclo do motor térmico é um sistema fechado em comunicação com dois reservatórios de calor: a fonte quente T_H do qual transfere calor ao motor Q_H e a temperatura ambiente T_L reservatório onde o motor rejeita calor Q_L no processo de obtenção da potência \dot{W} .

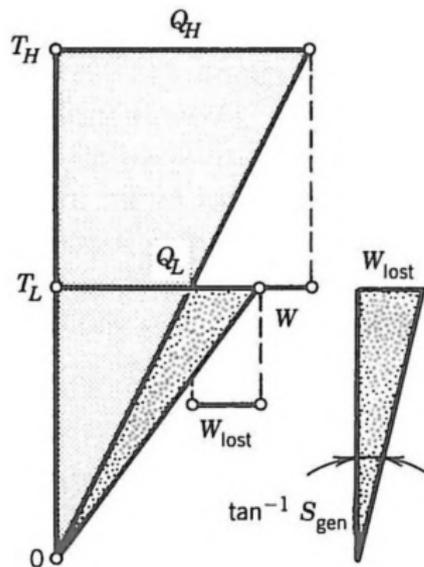
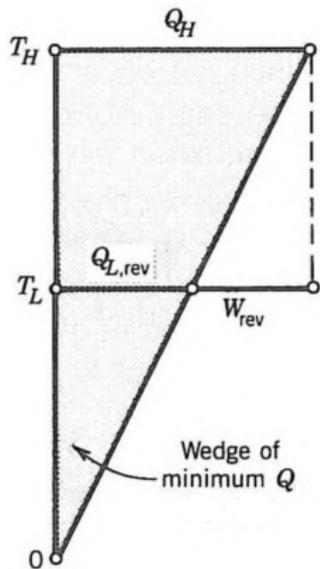
Eficiência

Análise quantitativa do ciclo motor térmico.

$$\eta_I = \frac{W}{Q_H} = \eta_{II} \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right)$$

Sendo $0 \leq \eta_I \leq (1 - T_L/T_H)$.

Trabalho Perdido



Trabalho Perdido

Teorema do trabalho não útil para T_L temperatura desempenhando o papel de temperatura inicial T_0 e Q_L relacionada a interação de energia útil W .

$$W_{perdido} = E_{Q_H} - E_W = Q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right) - W$$

Eficiência Relativa

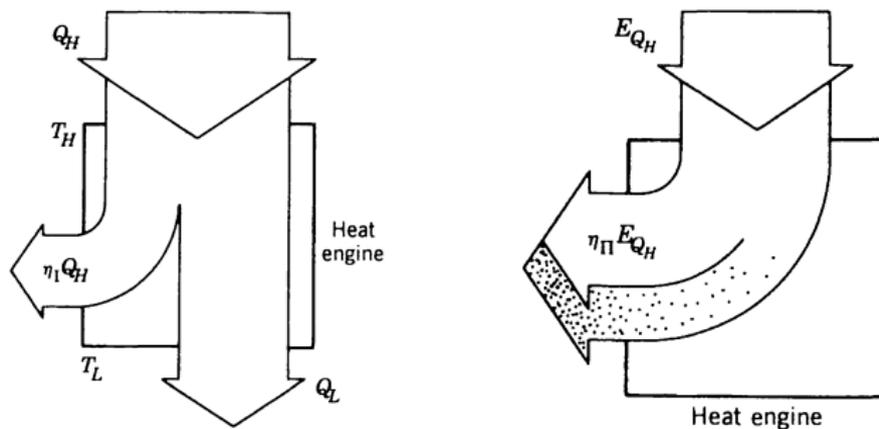
Relação entre as parcelas de energia irreversível e reversível.

$$\eta_{II} = \frac{E_W}{(E_W)_{rev}} = 1 - \frac{T_L S_{ger}}{(E_W)_{rev}}$$

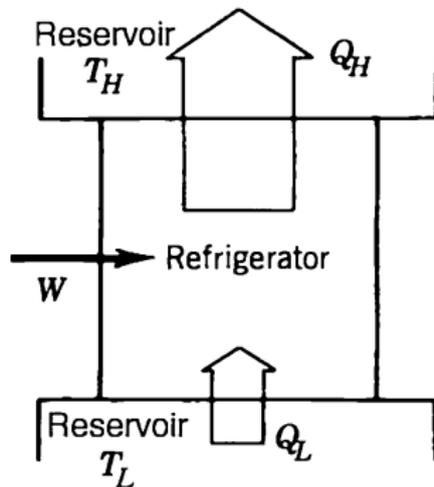
η_{II} é denominado eficiência isentrópica das máquinas térmicas, compreendido entre 0 a 1, quanto mais próximo de 1 mais próximo do limite de reversibilidade.

Conservação de Energia e Destruição de Exergia

Visão demonstrativa entre as análises de primeira e segunda lei da termodinâmica, sendo área sombreada representação da destruição de exergia, observe que a transferência de exergia associada a Q_L é nula durante o ciclo do motor térmico.



Refrigerador



Analisando o modelo mais simples, um ciclo de refrigeração é um sistema fechado em comunicação com dois reservatórios de calor: a fonte fria T_L do qual o ciclo extrai a carga térmica Q_L e a temperatura ambiente T_H reservatório onde o refrigerador rejeita calor Q_H .

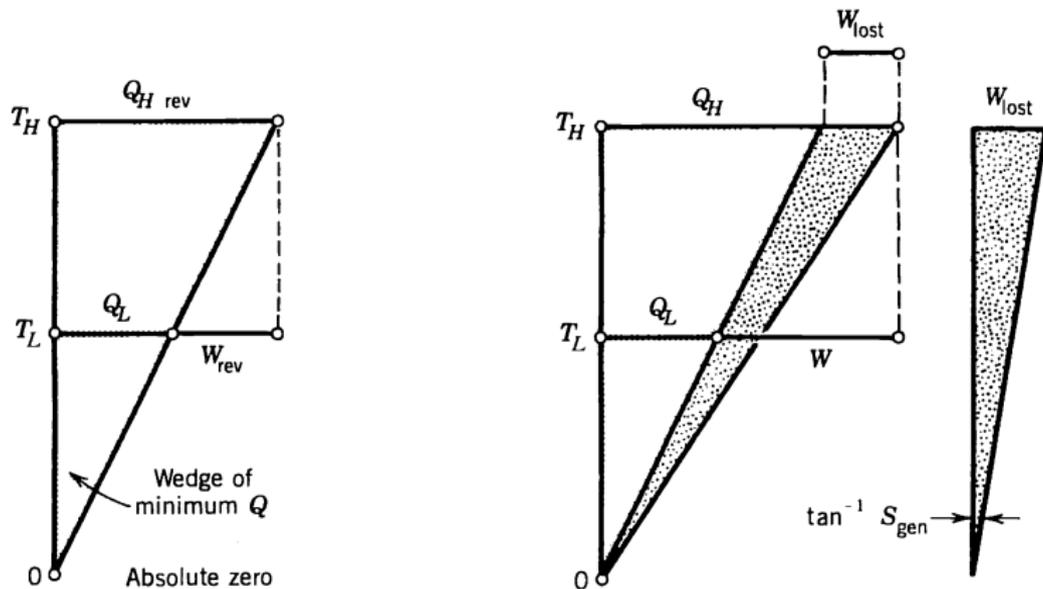
Eficiência

Análise quantitativa do ciclo de refrigeração.

$$COP = \frac{Q_L}{W} = \frac{\eta_{II}}{T_H/T_L - 1}$$

Sendo $0 \leq COP \leq (T_H/T_L - 1)^{-1}$.

Trabalho Perdido



Trabalho Perdido

Os diagramas de temperatura de energia apresentam graficamente a primeira e a segunda lei da termodinâmica, em particular, o fato de que em refrigeradores há aumento de calor rejeitado e de geração de entropia.

$$W_{perdido} = E_{Q_L} - E_W = Q_L \left(1 - \frac{T_H}{T_L} \right) - (-W)$$

ou

$$W = Q_L \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right) + W_{perdido}$$

Sendo $Q_L (T_H/T_L - 1)$ o montante referente a exergia

Eficiência Relativa

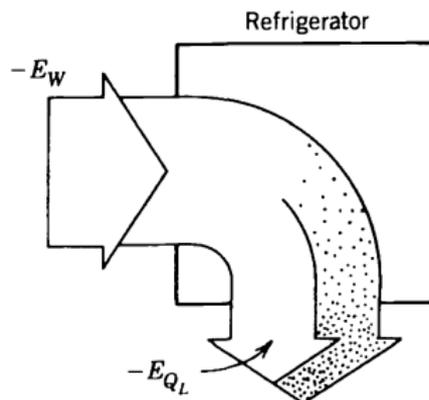
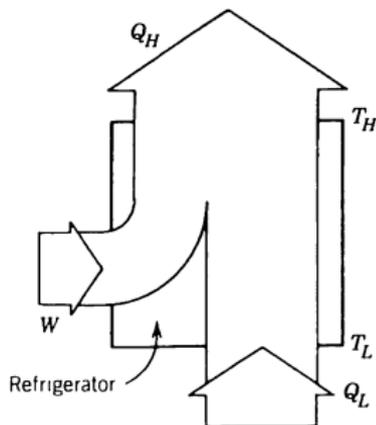
Sendo $-E_{QL}$ perda de trabalho devido as irreversibilidades do ciclo, a relação entre as parcelas de exergia mínima e real.

$$\eta_{II} = \frac{(-E_W)_{rev}}{-E_W} = \frac{-E_{QL}}{(-E_{QL}) + T_H S_{ger}}$$

η_{II} é denominado eficiência isentrópica dos refrigeradores, compreendido entre 0 a 1, quanto mais próximo de 1 mais próximo do limite de reversibilidade.

Conservação de Energia e Destruição de Exergia

Visão demonstrativa entre as análises de primeira e segunda lei da termodinâmica, sendo área sombreada representação da destruição de exergia, associada usualmente ao inoperante isolamento térmico.



Bomba de Calor

A bomba de calor é um equipamento ou conjunto de equipamentos semelhante a um refrigerador, no entanto o objetivo de uma bomba de calor é manter um espaço aquecido a alta temperatura, removendo-se calor de um espaço a baixa temperatura.

O ciclo termodinâmico da bomba de calor é o mesmo que o ciclo de refrigeração ou ciclo frigorífico executado pelos refrigeradores, o fluido de trabalho é também um fluido refrigerante ou, simplesmente refrigerante

Eficiência

Análise quantitativa da bomba de calor.

$$COP = \frac{Q_H}{W} = \frac{\eta_{II}}{1 - T_L/T_H}$$

Sendo $0 \leq COP \leq (1 - T_L/T_H)^{-1}$.

Trabalho Perdido

Equação explicitada analiticamente a partir da primeira lei da termodinâmica, cujo termo $\left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$ representa a exergia depositada pela bomba de calor no reservatório T_H , tal termo de exergia pode ser reescrito na forma de $-E_{Q_H}$.

$$W_{perdido} = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) (-Q_H) - (-W)$$

ou

$$W = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) Q_H + W_{perdido}$$

Eficiência Relativa

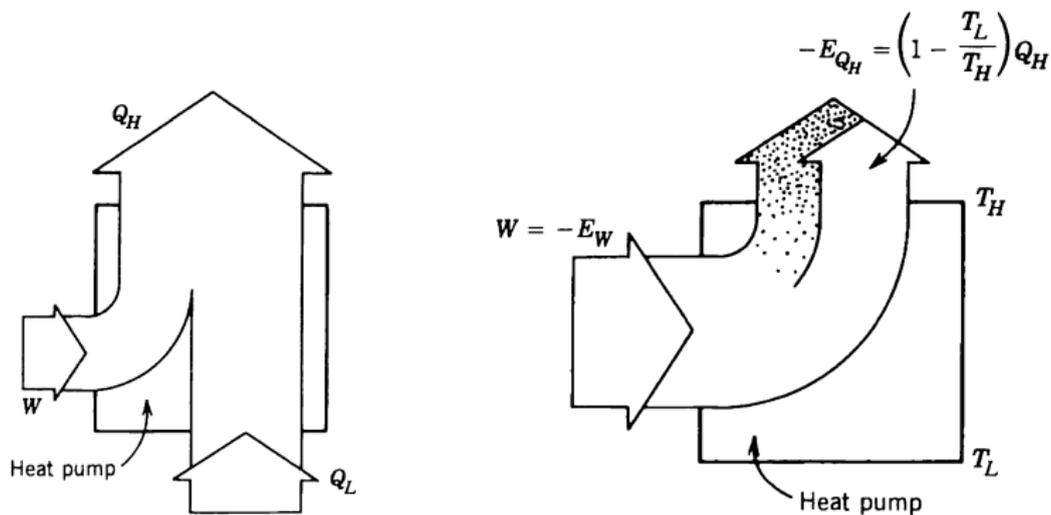
Relação entre as parcelas de energia reversível e irreversível.

$$\eta_{II} = \frac{(-E_W)_{rev}}{-E_W} = \frac{-E_{Q_H}}{(-E_{Q_H}) + T_L S_{ger}}$$

η_{II} é denominado eficiência isentrópica das máquinas térmicas, compreendido entre 0 a 1, quanto mais próximo de 1 mais próximo do limite de reversibilidade.

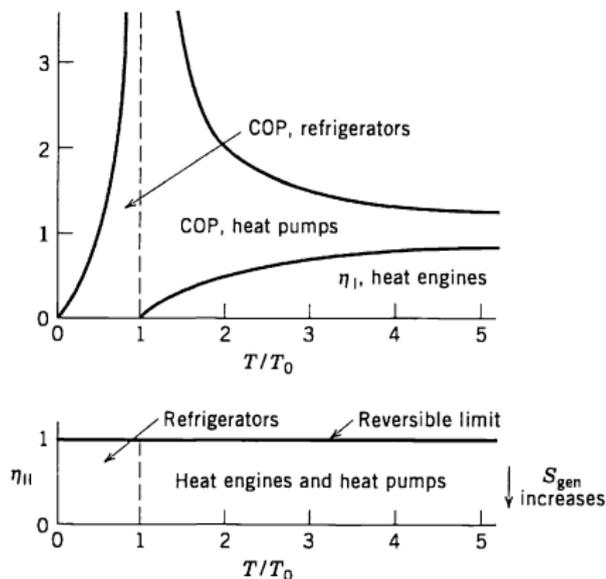
Conservação de Energia e Destruição de Exergia

Visão demonstrativa entre as análises de primeira e segunda lei da termodinâmica, sendo área sombreada representação da destruição de exergia e a transferência de exergia associada a Q_L sempre nula durante o ciclo do motor térmico.



Range de Eficiência

Limites de eficiência de primeira e segunda lei da termodinâmica para motores térmicos, refrigeradores e bombas de calor, vale frisar que o limite superior é expresso a partir do limite de operação reversível.



Processos Reversíveis e Irreversíveis

Os processos reversíveis são aqueles que podem ser revertidos sem deixar vestígios no sistema ou vizinhança, não há dissipação de energia, são meras idealizações de processos reais e não ocorrem na natureza.

Processos reversíveis servem como modelos idealizados e comparativos, são portanto limites teóricos para processos reais correspondentes. Máquinas motrizes reversíveis desenvolvem trabalho máximo, já máquinas geratrizes reversíveis requerem trabalho mínimo.

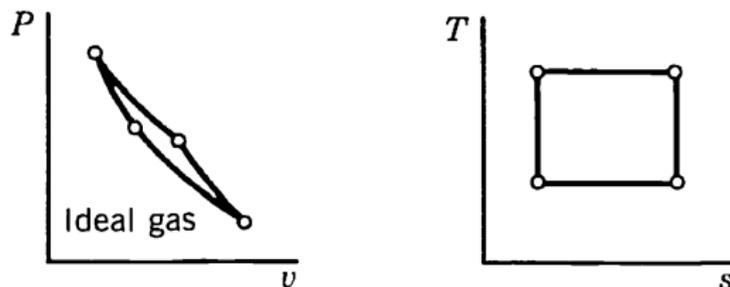
Fatores de Irreversibilidade

- Atrito
- Expansão não resistida
- Transferência de calor com diferença finita de temperatura
- Mistura de substâncias distintas
- Histerese magnética e Correntes de Foucault
- Reação de combustão

Observe que para um processo ser reversível o mesmo deve ser simultaneamente interno e externamente reversível

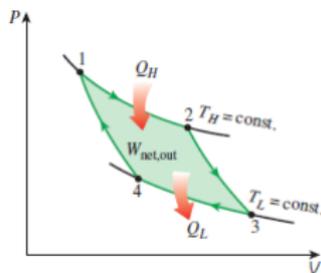
Ciclo de Carnot

Ciclo reversível proposto em 1824 pelo engenheiro francês Sadi Carnot e exposto por Emile Clapeyron em 1834, constituído por quatro processos reversíveis, dois isotérmicos e dois adiabáticos.



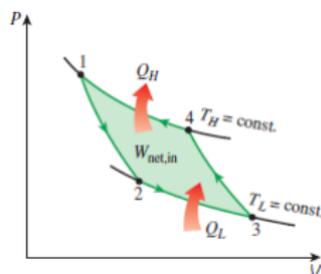
Experimento de Carnot acerca de um ciclo em contato com dois reservatórios de temperatura

Motor Térmico de Carnot



- Expansão isotérmica reversível
- Expansão adiabática reversível
- Compressão isotérmica reversível
- Compressão adiabática reversível

Refrigerador e Bomba de Calor de Carnot



- Expansão adiabática reversível
- Expansão isotérmica reversível
- Compressão adiabática reversível
- Compressão isotérmica reversível

Escala Termodinâmica de Temperatura

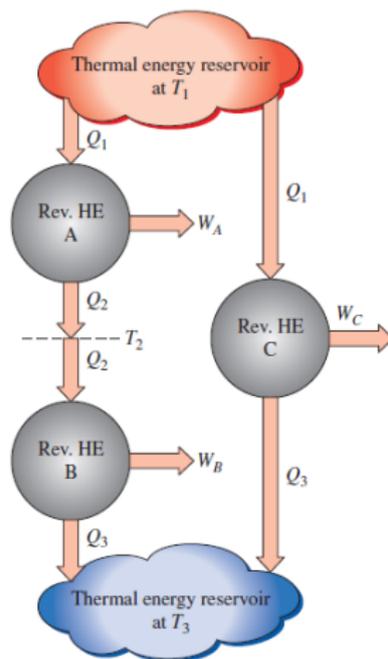
Um dos corolários de Carnot estabelece que máquinas térmicas reversíveis possuem mesma eficiência térmica quando operam entre reservatórios de temperatura congruentes, ou seja, eficiência de uma máquina reversível independe do fluido de trabalho do ciclo executado pela máquina, sendo apenas função da temperatura dos reservatórios.

$$\eta_{rev} = f(T_H, T_L)$$

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

Escala Termodinâmica de Temperatura

Para definir a relação funcional $f(T_H, T_L)$, considere três máquinas térmicas reversíveis, como mostra:



Escala Termodinâmica de Temperatura

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

Sendo

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3} \quad \text{tem-se} \quad g(T_1, T_3) = g(T_1, T_2) g(T_2, T_3)$$

Como $g(T_1, T_3)$ é função de T_1 e T_3 o produto $g(T_1, T_2) g(T_2, T_3)$ também deve ser uma função de T_1 e T_3 . Dessa forma, conclui-se que a forma de g deve ser tal que:

$$g(T_1, T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)} \quad g(T_2, T_3) = \frac{f(T_2)}{f(T_3)}$$

Escala Termodinâmica de Temperatura

Logo

$$g(T_1, T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

Generalizando

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{f(T_H)}{f(T_L)}$$

Diversas relações funcionais satisfazem a equação acima. Lord Kelvin escolheu a seguinte relação para sua escala termodinâmica de temperatura a qual deu o nome de escala Kelvin.

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

Escala Termodinâmica de Temperatura

Imagine agora uma máquina térmica de Carnot operando entre dois reservatórios térmicos cujas temperaturas são a temperatura de evaporação da água e a temperatura de fusão do gelo. A eficiência térmica dessa máquina é igual a 0,2680, tal qual:

$$\frac{T_{evap}}{T_{fus}} = 0,7320$$

$$T_{evap} - T_{fus} = 100$$

$$T_{evap} = 373,15$$

$$T_{fus} = 273,15$$

Logo a escala absoluta de Kelvin

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$$

Desigualdade de Clausius

Considere uma máquina térmica reversível operando entre dois reservatórios térmicos com temperaturas T_H e T_L constantes, produzindo um trabalho líquido W_{rev} e dissipando Q_{Lrev} para o reservatório a temperatura T_L .

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_{Lrev} > 0$$

$$\frac{Q_H}{Q_{Lrev}} = \frac{T_H}{T_L} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_{Lrev}}{T_L}$$

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{Lrev}}{T_L} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Desigualdade de Clausius

Imagine uma máquina térmica irreversível operando entre os mesmos reservatórios térmicos com temperaturas T_H e T_L constantes, produzindo um trabalho líquido W e dissipando Q_L para o reservatório a temperatura T_L .

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_{L_{rev}} > 0$$

$$W < W_{rev} \quad \rightarrow \quad Q_L > Q_{L_{rev}}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{L_{rev}}}{T_L} < 0$$

Desigualdade de Clausius

Em lugar de uma máquina térmica reversível, imagine agora um refrigerador reversível operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos com temperaturas T_H e T_L constantes, requerendo um trabalho líquido W_{rev} .

$$\oint \delta Q = -Q_{H_{rev}} + Q_L < 0$$

$$\frac{Q_{H_{rev}}}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_{H_{rev}}}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$$

$$\frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_{H_{rev}}}{T_H} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Desigualdade de Clausius

Por fim, considere um refrigerador irreversível operando entre os mesmos dois reservatórios térmicos com temperaturas T_H e T_L constantes, requerendo um trabalho líquido W .

$$\oint \delta Q = -Q_H + Q_L < 0$$

$$W > W_{rev} \quad \rightarrow \quad Q_H > Q_{Hrev}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} < 0$$

Desigualdade de Clausius

Considerando ciclos reversíveis a integral cíclica é tal que

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

Quando se considera ciclos irreversíveis

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

Generalizando o resultado para todos os ciclos termodinâmicos, obtêm-se a desigualdade de Clausius desenvolvida em 1855 pelo físico alemão Rudolf Clausius

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

Entropia

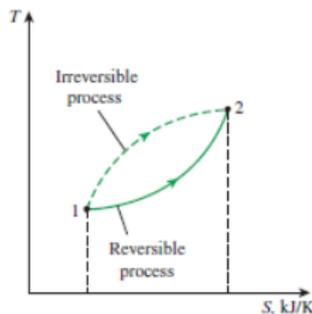
Grandeza oriunda da desigualdade Clausius para integrais cíclicas nulas.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Integrando

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Aumento da Entropia



Desigualdade de Clausius:

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

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \leq 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Princípio do Aumento da Entropia

Nos processos irreversíveis há geração de entropia devido as irreversibilidades presentes nos processos.

$$dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{ger}$$

A entropia de um sistema isolado durante um processo sempre aumenta ou, no caso limite de um processo reversível, permanece constante, nunca diminui.

Princípio do Aumento da Entropia

O princípio do aumento da entropia pode ser resumido da seguinte forma:

- $S_{ger} > 0$ **Processo irreversível**
- $S_{ger} = 0$ **Processo reversível**
- $S_{ger} < 0$ **Processo impossível**

Princípio do Aumento da Entropia

O universo termodinâmico (sistema + vizinhança) pode ser considerado um grande sistema com uma fronteira suficientemente grande na qual não há transferência de calor, trabalho ou massa. Portanto:

$$S_{ger} = \Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{viz} \geq 0$$

Como não existem processos reversíveis, pode-se concluir que entropia é gerada durante um processo real e, por conseguinte, a entropia do universo aumenta continuamente.

Ponderações

- Desordem de um sistema é o grau de uniformidade das propriedades macroscópicas de um sistema, grau de aleatoriedade dos arranjos moleculares constituintes nas propriedades. A propriedade entropia, consequência da segunda lei, representa uma medida da desordem ou aleatoriedade de um sistema.
- Ao contrário da energia, a entropia é uma propriedade termodinâmica que não se conserva, exceto em processos reversíveis.
- Processos termodinâmicos ocorrem em direções preferenciais, tais direções correspondem às direções do aumento da entropia e da degradação da energia. O equilíbrio é atingido quando a entropia atinge seu máximo valor.
- A geração de entropia é uma medida de irreversibilidade associada a processos, logo quanto maior a geração de entropia, maior será a degradação de energia.

Relações de Gibbs

Obtidas a partir da combinação das formas locais da 1ª lei da Termodinâmica para sistemas e da 2ª lei da Termodinâmica aplicada a processos internamente reversíveis.

Primeira Relação de Gibbs

Seja a primeira lei da termodinâmica em sua forma local

$$\delta Q - \delta W = dU$$

E a segunda lei para processos reversíveis

$$\delta Q = TdS$$

Substituindo a segunda lei da termodinâmica na primeira lei, tem-se:

$$TdS - \delta W = dU$$

Para $\delta W = pdV$

$$TdS - pdV = dU$$

Logo

$$Tds = du + pdv$$

Segunda Relação de Gibbs

Sabendo-se que a entalpia é

$$h = u + p\nu$$

Derivando a entalpia tem-se

$$dh = du + pd\nu + \nu dp$$

Isolando o termo da energia interna

$$du = dh - pd\nu - \nu dp$$

Substituindo du na primeira relação de Gibbs, tem-se:

$$Tds = dh - pd\nu - \nu dp + pd\nu$$

Logo

$$Tds = dh - \nu dp$$

Relações de Gibbs

Embora tenham sido deduzidas considerando-se processos internamente reversíveis, as relações de Gibbs são válidas para processos reversíveis e irreversíveis, já que a entropia é uma propriedade termodinâmica e sua variação independe do processo.

Varição de Entropia

- Sólidos e Líquidos

$$Tds = du + pdv$$

Dividindo-se ambos os lados por T

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T}dv$$

Supondo que sólidos e líquidos comportam-se como substâncias incompressíveis, tem-se:

$$ds = \frac{du}{T}$$

Substituindo du tal qual apresentado pela primeira lei da termodinâmica entre processos 1 e 2 a volume constante

$$ds = \frac{c dT}{T} \quad \rightarrow \quad s_2 - s_1 = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Processos isentrópicos envolvendo líquidos e sólidos são também isotérmicos

Varição de Entropia

- Gases e Vapores

Supondo que tais gases e vapores se comportem de acordo com o modelo de gás ideal, logo

$$p\nu = RT; \quad du = c_v dT; \quad dh = c_p dT$$

Dividindo-se ambos os lados da primeira relação de Gibbs por T

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} d\nu$$

Substituindo du e p/T para o modelo dos gases ideais

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{d\nu}{\nu} \quad \rightarrow \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)$$

Varição de Entropia

No âmbito da segunda relação de Gibbs tem-se para gases e vapores no modelo de gases ideais, dividindo-se ambos os lados por T

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{\nu}{T} dp$$

Substituindo dh e ν/T tal qual apresentado pela primeira lei da termodinâmica entre processos 1 e 2 a pressão constante para gases ideais

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad \rightarrow \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Variação de Entropia

- Gases Perfeitos

Calores específicos a pressão e a volume constante são funções constantes de temperatura, diferentemente com o que ocorre com o modelo de gases ideais, portanto:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)$$

e

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Processos Isentrópicos Gases Perfeitos

A partir das equações de variação de entropia apresentadas previamente, suponha que tais processos entre os estados 1 e 2 sejam isentrópicos

$$c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) = 0$$

Logo

$$c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -R \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)$$

Daí

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{-\frac{R}{c_v}}$$

Como $R = c_p - c_v$ e $k = c_p/c_v$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^{k-1}$$

Processos Isentrópicos Gases Perfeitos

Analisando-se a equações de variação de entropia apresentada previamente referente a segunda relação de Gibbs para gases perfeitos

$$c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = 0$$

Logo

$$c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Daí

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{R}{c_p}}$$

Como $R = c_p - c_v$ e $k = c_p/c_v$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Processos Isentrópicos Gases Perfeitos

Portanto a relação oriunda da análise feita acerca da primeira e segunda relação de Gibbs para gases perfeitos e processos isentrópicos é apresentada

$$\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{k-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

ou

$$\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^k = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Processos isentrópicos de gases perfeitos podem ser modelados como processos politrópicos

Trabalho Reversível em Ω

O trabalho realizado por ou sobre um sistema durante um processo reversível entre os estados termodinâmicos 1 e 2 é dado pela integral

$$W = \int_1^2 p dV$$

Expressão semelhante pode ser deduzida para processos internamente reversíveis combinando as equações da 1ª e 2ª leis da Termodinâmica

$$\delta q_{rev} - \delta w_{rev} = d\theta$$

Substituindo $\theta = e + p\nu$

$$\delta q_{rev} - \delta w_{rev} = dh + de_c + de_p$$

Sendo $\delta q_{rev} = Tds$ e pela relação de Gibbs $Tds = dh - \nu dp$

$$-\delta w_{rev} = \nu dp + de_c + de_p$$

Integrando e desprezando as parcelas referentes as energias cinética e potencial

$$w_{rev} = \int_1^2 -\nu dp$$

Trabalho Reversível em Ω

Observe que para escoamento incompressível, regime permanente sem a realização de trabalho obtêm-se a equação de Bernoulli, oriunda da Equação da Quantidade de Movimento Linear como será demonstrada com maior riqueza de detalhes nas disciplinas Mecânica dos Fluidos e Máquinas de Fluxo.

$$\nu(p_2 - p_1) + \frac{1}{2} (v_2^2 - v_1^2) + g(z_2 - z_1) = 0$$

Trabalho Reversível e Irreversível

- Primeira Lei da Termodinâmica - Máquinas Motrizes
 - Máquina reversível

$$\delta q_{rev} - \delta w_{rev} = dh + de_c + de_p$$

- Máquina irreversível

$$\delta q - \delta w = dh + de_c + de_p$$

Logo

$$\delta q_{rev} - \delta w_{rev} = \delta q - \delta w$$

Substituindo $\delta q_{rev} = Tds$

$$Tds - \delta q = \delta w_{rev} - \delta w$$

Dividindo ambos os lados por T

$$ds - \frac{\delta q}{T} = \frac{\delta w_{rev} - \delta w}{T}$$

Trabalho Reversível e Irreversível

- Segunda Lei da Termodinâmica

$$ds \geq \frac{\delta q}{T}$$

Logo

$$ds - \frac{\delta q}{T} \geq 0$$

Sendo $ds - \delta q/T = (\delta w_{rev} - \delta w)/T$

$$\frac{\delta w_{rev} - \delta w}{T} \geq 0$$

Portanto, máquinas motrizes possuem a seguinte relação entre os trabalhos

$$w_{rev} \geq w$$

Trabalho Reversível e Irreversível

- Primeira Lei da Termodinâmica - Máquinas Operatrizes
 - Máquina reversível

$$\delta q_{rev} + \delta w_{rev} = dh + de_c + de_p$$

- Máquina irreversível

$$\delta q + \delta w = dh + de_c + de_p$$

Logo

$$\delta q_{rev} + \delta w_{rev} = \delta q + \delta w$$

Substituindo $\delta q_{rev} = Tds$

$$Tds - \delta q = \delta w - \delta w_{rev}$$

Divindo ambos os lados por T

$$ds - \frac{\delta q}{T} = \frac{\delta w - \delta w_{rev}}{T}$$

Trabalho Reversível e Irreversível

- Segunda Lei da Termodinâmica

$$ds \geq \frac{\delta q}{T}$$

Logo

$$ds - \frac{\delta q}{T} \geq 0$$

Sendo $ds - \delta q/T = (\delta w - \delta w_{rev})/T$

$$\frac{\delta w - \delta w_{rev}}{T} \geq 0$$

Portanto, máquinas geratrizes possuem a seguinte relação entre os trabalhos

$$w_{rev} \leq w$$

Segunda Lei para Sistemas Fechados

A partir do enunciado da 2ª lei da Termodinâmica obtêm-se a forma integral da 2ª lei da Termodinâmica para um sistema.

$$\frac{d}{dt} \int_{P_t} \rho s dV = \int_1^2 \frac{\delta \dot{Q}}{T} + \dot{S}_{ger}$$

Segunda Lei da Termodinâmica Sistemas Abertos

Como visto anteriormente para o Teorema do Transporte de Reynolds, aplicando-se o conceito de entropia define-se equação da segunda lei da termodinâmica para sistemas abertos

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega_t} \rho s dV = \int_R \left[\frac{D\rho s}{Dt} + \rho s \operatorname{div} \mathbf{v} \right] dV$$

Segunda Lei da Termodinâmica

Como apresentado minuciosamente no âmbito da primeira lei realiza-se analogamente tais operações para segunda da lei da termodinâmica, sendo elas o Teorema de Leibniz e o Teorema da Divergência de Gauss

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega_t} \rho s dV = \frac{d}{dt} \int_R \rho s dV + \int_{\partial R} \rho s (\mathbf{v} \mathbf{n}) dS$$

Segunda Lei da Termodinâmica - Forma Integral

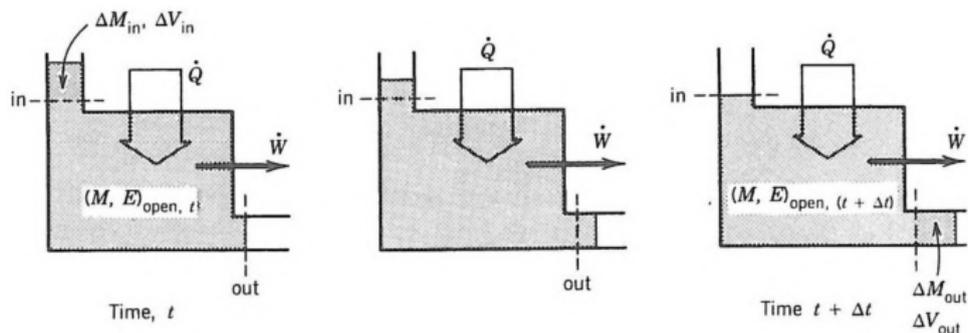
Portanto, a segunda lei para um volume de controle fixo R pode ser escrita

$$\frac{d}{dt} \int_R \rho s dV + \int_{\partial R} \rho s (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS \geq - \int_{\partial R} \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_R \frac{\dot{q}}{T} dV$$

Note que os sentidos físicos de $\partial\Omega_t$ e ∂R são distintos, visto Ω_t representa a configuração do corpo no instante t (região material) já R representa uma região espacial R (região fixa) e o teorema de Reynolds analisa o momento específico no qual $R \equiv \Omega_t$

Segunda Lei da Termodinâmica

O gráfico abaixo analisado no âmbito da primeira lei para sistemas abertos,



será analisado relacionando-se o fluxo de massa a taxa de variação de entropia

Segunda Lei da Termodinâmica

Logo a entropia para um tempo t de certa massa fluídica na entrada

$$S_{s,t} = S_{e,t} + \Delta S_{entrada}$$

para um tempo $(t + \Delta t)$ na saída

$$S_{s,(t+\Delta t)} = S_{e,(t+\Delta t)} + \Delta S_{saída}$$

Portanto, a entropia acumulada no volume de controle

$$\Delta S_{entrada,saída} = (s\Delta M)_{entrada,saída} = (s\dot{m})_{entrada,saída}\Delta t$$

Segunda Lei da Termodinâmica

Tomando-se em conta o termo de geração de entropia para um tempo $(t + \Delta t)$

$$\Delta S_{ger} = S_{entrada,(t+\Delta t)} - S_{entrada,t} - \frac{\dot{Q}_i}{T_i} \Delta t + (\dot{m}s)_{saída} \Delta t - (\dot{m}s)_{entrada} \Delta t \geq 0$$

Supondo $\Delta t \rightarrow \infty$, considerando a existência de inúmeros pontos de transferência de calor (i 's) e múltiplas entradas e saídas de massa cruzando a superfície de controle

Segunda Lei da Termodinâmica - Forma Diferencial

$$\dot{S}_{ger} = \frac{dS}{dt} - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \sum_{sa\grave{e}ndo} \dot{m}s - \sum_{entrando} \dot{m}s \geq 0$$

ou

$$\rho \frac{Ds}{Dt} \geq -\nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{T} + \frac{\dot{q}}{T}$$

\dot{S}_{ger} → taxa de geração de entropia

$\frac{dS}{dt}$ → taxa de acúmulo de entropia no interior do volume de controle

$\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i}$ → taxa de transferência de entropia via transferência de calor

$\sum_{sa\grave{e}ndo} \dot{m}s$ → fluxo de massa e de entropia saindo do volume de controle

$\sum_{entrando} \dot{m}s$ → fluxo de massa e de entropia entrando no volume de controle

Geração de Entropia

No âmbito integral,

$$\dot{S}_{ger} = \int_{\Omega} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} dV + \int_{\partial\Omega} \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\partial\Omega} \rho s \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \geq 0$$

sendo \mathbf{q} vetor fluxo de calor, \mathbf{v} vetor velocidade e \mathbf{n} vetor normal unitário e exterior a superfície $\partial\Omega$. Transformando as integrais de superfície de acordo com o teorema da divergência e tomando-se em conta o enunciado da equação da continuidade de massa, tem-se

$$\dot{S}_{ger} = \rho \frac{Ds}{Dt} + \nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{T} \geq 0$$

Axiomas de Carathéodory

Carathéodory propôs dois axiomas relacionando a primeira e a segunda lei da termodinâmica, devido a falta de sensibilidade física ao realizar apenas análise quantitativa de um sistema e/ou equipamento através da primeira lei.

- O trabalho produzido ou consumido por um sistema entre um determinado estado inicial e final é o mesmo quando se analisa sistemas que sofrem processos adiabáticos.
- Na vizinhança imediata dos estados de um sistema, há estados que não podem ser alcançados a partir de outro através apenas de processos adiabáticos.

O segundo axioma prova a existência de processos reversíveis e superfícies adiabáticas, denotando as propriedades entropia e temperatura termodinâmica

Recapitulando ...

Vídeo 01

"Someone's sitting in the shade today because someone planted a tree a long time ago"

Warren Buffett