

#### 4.1 Processos possíveis e processos impossíveis

A física impõe alguns limites para que ocorra acontecimentos naturais, como por exemplo a não existência de fenômenos com velocidades maiores que a da luz. Além desses limites há restrições dadas pelas características das leis físicas, como a não possibilidade da violação do princípio da conservação de energia.

A termodinâmica também tem suas leis de permissividade, tal princípio diz que qualquer fenômeno termodinâmico que implique em um aumento ou manutenção de entropia é permissível.

#### 4.2 Processos quase-estáticos e reversíveis

A equação fundamental de um estado simples pode ser considerada como uma equação que define uma superfície num espaço de configuração termodinâmica.

Os parâmetros extensivos  $U, V, N_1, N_2, \dots, N_r$  e  $S$  são coordenadas deste espaço e a equação fundamental  $S=S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$  define a superfície da figura. Cada ponto nesse espaço representa um estado de equilíbrio.

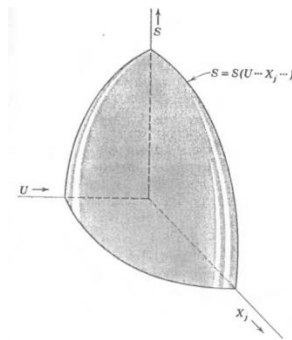


Figura 1

A equação fundamental de um sistema composto também pode ser representada por uma superfície num espaço termodinâmico. Para esse tipo de sistema formado de dois subsistemas simples temos os eixos  $S, U^1, V^1, N(1), \dots, U, V, N_1, \dots$  Onde  $U=U^1+U^2$ .

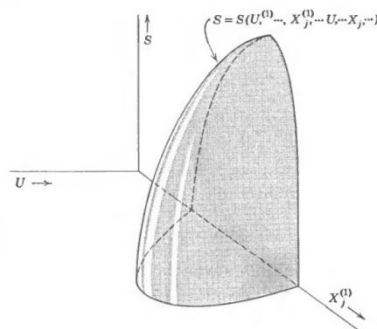


Figura 2.

Um processo quase-estático é definido como uma sucessão de estados de equilíbrio.

A curva indo de um estado inicial para um estado final na hipersuperfície da figura é chamada curva quase-estática ou processo quase-estático.

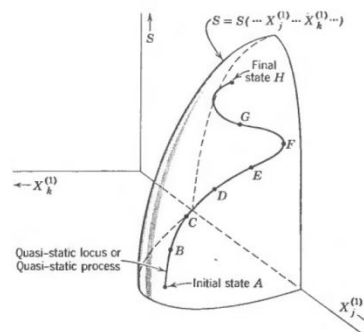


Figura 3.

A importância desse espaço termodinâmico é porque a identificação de  $-PdV$  como trabalho mecânico e de  $TdS$  como transferência de calor só são válidas para processos quase-estáticos.

A única restrição para que possamos fazer a aproximação quase-estática do processo real é que nos mantenhamos sempre obedecendo o princípio de maximização da entropia.

Quando o estado de equilíbrio final tiver uma entropia maior que o inicial teremos uma transformação irreversível; caso a entropia não se altere no processo, teremos um processo reversível.

### 4.3 - Tempos de relaxação e irreversibilidade

Normalmente não se vai alterando os vínculos do sistema termodinâmico de forma pausada, mas sim de forma lenta.

Exemplo: Expansão adiabática de um gás (Pistão)

- Se puxamos o pistão de forma muito rápida, então geramos no sistema uma série de inhomogeneidades e turbulências.
- Se puxamos o pistão bem lentamente, damos ao gás que se encontra dentro da cavidade tempo suficiente para ir ajustando sua homogeneidade no novo volume.

### 4.4 Fluxo de calor, sistemas acoplados e reversão de processos

Como exemplo, vamos considerar a situação de transferência quase-estática de calor entre dois sistemas.

1. No primeiro caso temos uma transferência de calor de um sistema 1 para um sistema 2 que estão à mesma temperatura.
  - Reversível.
  - $\Delta S=0$ .

2. No segundo caso, cada subsistema tem inicialmente uma temperatura  $T_{10}$  e  $T_{20}$ , de modo que  $T_{10} < T_{20}$ .
- Se sabemos as capacidades térmicas  $C_1(T)$  e  $C_2(T)$ , então sabemos que a variação de entropia no sistema 1 é dada por:

$$dS_1 = \frac{dQ}{T_1} = C_1(T_1) \frac{dT_1}{T_1},$$

O mesmo valendo para o sistema 2. A variação total de energia e entropia fica:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T) dT + \int_{T_{20}}^{T_f} C_2(T) dT = 0 \\ \Delta S &= \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1(T)}{T} dT + \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2(T)}{T} dT \end{aligned}$$

Considerando-se o caso em que tanto  $C_1$  quanto  $C_2$  são independentes da temperatura, temos, fazendo a primeira integração:

$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}$$

E assim, para a variação da entropia:

$$\Delta S = C_1 \ln \left( \frac{T_f}{T_{10}} \right) + C_2 \ln \left( \frac{T_f}{T_{20}} \right)$$

$$\Delta S = \ln \frac{T_f^{C_1+C_2}}{T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}}$$

$$\Delta S = (C_1 + C_2) \ln \left[ \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} \frac{1}{(T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2})^{1/(C_1+C_2)}} \right]$$

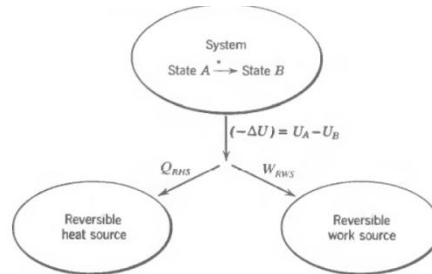
Mesmo quando o processo é irreversível, ele pode ser representável por um processo quase-estático. O processo pode ser associado a um fluxo espontâneo de calor para um sistema mais quente para um mais frio, desde que (a) este fluxo seja suficientemente lento e (b) que a parede que separa os dois sistemas não altere as propriedades termodinâmicas dos dois sistemas.

Finalmente, podemos ver que é sempre possível diminuir a entropia de um sistema particular, desde que usemos um outro sistema, a ele acoplado, cuja entropia seja aumentada de modo a fazer a entropia total ficar igual ou ser aumentada.

#### 4.5- Teorema do Trabalho Máximo

O princípio pelo qual a entropia de um sistema deve sempre aumentar pode ser usado para a construção de mecanismos que realizem trabalho.

1. um sistema que pode ter seu estado alterado de A para B
2. um repositório reversível de trabalho, que tenha tempos de relaxação consideráveis.
3. um repositório reversível de calor, que tenha tempos de relaxação consideráveis.



$dQ_{RHS}$  é a variação de calor no repositório reversível de calor (reversible heat source) e  $dW_{RWS}$  é a variação do trabalho no repositório reversível de trabalho (reversible work source).

Pela definição em questão, temos que deve valer, pelo princípio de conservação da energia:

$$dU + dQ_{RHS} + dW_{RWS} = 0$$

Pela variação de entropia,

$$dS_{tot} = dS + \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}} \geq 0,$$

Manipulando as duas equações passadas, temos,

$$dW_{RWS} \leq T_{RHS}dS - dU$$

Teorema:

*“Para todos os processos levando um sistema de um estado inicial a um estado final, a liberação de trabalho é máxima (e a liberação de calor é mínima) para um processo reversível. Mais ainda, a liberação de trabalho (e calor) é idêntica para todos os processos reversíveis.”*

Podemos de fato calcular o trabalho máximo, como sendo:

$$dU = dQ + dW,$$

$$dW_{RWS} = \left(\frac{T_{RHS}}{T}\right) dQ - dU = \left[1 - \frac{T_{RHS}}{T}\right] (-dQ) + (-dW),$$

$$\Delta U_{\text{subsystem}} + Q_{RHS} + W_{RWS} = 0$$

Pelas condições de reversibilidades ,

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{subsystem}} + \int dQ_{\text{RHS}}/T_{\text{RHS}} = 0$$

Manipulando

$$C_{\text{RHS}}(T) = dQ_{\text{RHS}}/dT_{\text{RHS}}$$

$$Q_{\text{res}} (= Q_{\text{RHS}})$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{subsystem}} + \frac{Q_{\text{res}}}{T_{\text{res}}} = 0$$

$$W_{\text{RWS}} = T_{\text{res}} \Delta S_{\text{subsystem}} - \Delta U_{\text{subsystem}}$$

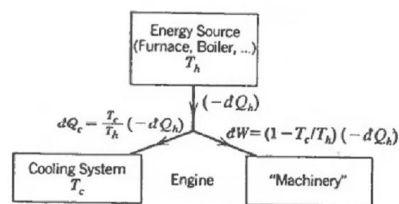
#### 4.6 – Coeficientes de máquinas, refrigerador e bombeador de calor

Já vimos que, para um sistema em que há um subsistema (primário) quente (h), um RRC frio (c) e um RRT (RWS), devemos ter, infinitesimalmente, de modo que o trabalho liberado é algebricamente máximo. Com isso podemos classificar vários tipos de máquina termodinâmicas úteis:

$$(dQ_h + dW_h) + dQ_c + dW_{\text{RWS}} = 0$$

#### A máquina termodinâmica

É aquela em que um sistema primário quente tem parte do calor gerado usado para produzir algum tipo de trabalho e está acoplado a um repositório de calor responsável por resfriá-lo



#### Eficiência de uma máquina termodinâmica(ε<sub>e</sub>)

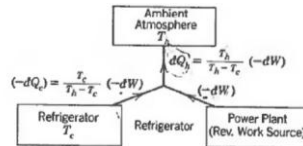
Colocando dW<sub>h</sub> = 0 na primeira equação é fácil de ver que devemos ter uma eficiência de máquina termodinâmica dada por

$$\epsilon_e = \frac{dW_{\text{RWS}}}{(-dQ_h)} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

A eficiência de uma máquina termodinâmica aumenta à medida em que a temperatura do RRC diminui se T<sub>c</sub> = 0 então ε<sub>e</sub> = 1 e todo o calor produzido pelo sistema primário pode ser convertido em calor.

- Refrigerador

- Ø A idéia é retirar calor do sistema frio e, com a entrada de uma quantidade mínima de trabalho,
- Ø injetar este calor no sistema quente.



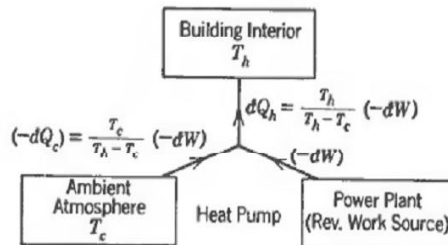
Coefficiente de performance de refrigerador(εr)

O coeficiente de performance de refrigerador deve ser definido como a razão entre o calor removido do refrigerador (o sistema frio) e o trabalho que deve ser realizado pelo maquinário, ou seja

$$\epsilon_r = \frac{(-\dot{d}Q_c)}{(-\dot{d}W_{RWS})} = \frac{T_c}{T_h - T_c};$$

Se as temperaturas  $T_h = T_c$ , então a eficiência é infinita, a eficiência diminua à medida em que tornamos o RRC mais frio com relação ao sistema quente(primário).

- Bomba de calor



Coefficiente de performance de bomba de calor (εp)

O coeficiente de performance de bomba de calor é a razão entre o calor liberado para o sistema quente e o trabalho extraído do RRT, dando

$$\epsilon_p = \frac{\dot{d}Q}{(-\dot{d}W_{RWS})} = \frac{T_h}{T_h - T_c}.$$

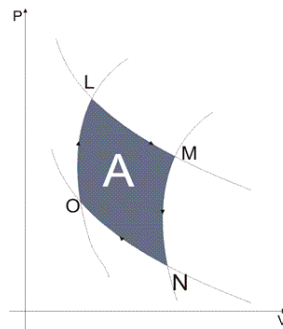
#### 4.7 - Ciclo de Carnot

Até meados do século XIX, acreditava-se ser possível a construção de uma máquina térmica ideal, que seria capaz de transformar toda a energia fornecida em trabalho, obtendo um rendimento total (100%).

Para demonstrar que não seria possível, o engenheiro francês Nicolas Carnot (1796-1832) propôs uma máquina térmica teórica que se comportava como uma máquina de rendimento total, estabelecendo um ciclo de rendimento máximo, que mais tarde passou a ser chamado **Ciclo de Carnot**.

Os quatro processos:

- Este ciclo seria composto de quatro processos, independente da substância:



O princípio de Carnot afirma que a razão entre o trabalho realizado e o calor recebido por um sistema que opera segundo um ciclo de Carnot depende somente das temperaturas dos reservatórios.

$$\frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

O processos verdadeiros nunca são quase estáticos, portanto, não tem a eficiência de uma máquina ideal, assim a temperatura é determinada em termos da eficiência limite da máquina:

$$\varepsilon_e = 1 - T_c/T_h$$

Dizer que essa razão de temperatura é mensurável, é escolher arbitrariamente a temperatura de algum sistema padrão e as outras temperaturas são determinadas com valores proporcionais à padrão.

Vamos supor que temos um sistema que obedeça a equação de estado  $PV = NRT$ . Nesse caso, como P,V e N podem ser obtidos, T é facilmente determinado. Assim um sistema em equilíbrio pode ser aplicado a essa equação.

Na pratica existem gases reais que obedecem equações de estado diferentes de  $PV = NRT$ , porém, essas equações também são convenientes para se mensurar a temperatura.

Agora, sendo a temperatura uma grandeza mensurável, intuitivamente sabemos que é possível mensurar a entropia. Ara isso vamos considerar um processo reversível em um sistema composto, do qual nos interessa um subsistema.

A variação de entropia é:

$$S_1 - S_0 = \int_{S_0}^{S_1} \left[ \left( \frac{\delta S}{\delta T} \right) dT + \left( \frac{\delta S}{\delta P} \right) dP \right]$$

$$S_1 - S_0 = \int_{S_0}^{S_1} \left( \frac{\delta S}{\delta P} \right) \left[ - \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right) dT + dP \right]$$

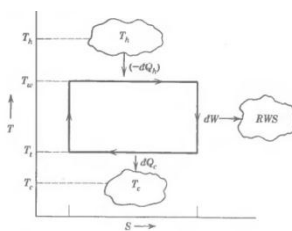
$$S_1 - S_0 = \int_{S_0}^{S_1} (-V\alpha) \left[ - \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right) dT + dP \right]$$

Onde  $S_1(T_1, P_1)$  e  $S_0(T_0, P_0)$ .

#### 4.9 Outros critérios de desempenho do motor e potencia máxima dos “motores endoreversíveis”

Um motor endoreversível é definido como aquele em que os dois processos de transferência de calor (a partir de e para o reservatório de calor) são os únicos processos irreversíveis no ciclo.

Para analisar tal motor assumimos um reservatório térmico de alta temperatura ( $T_h$ ), e um reservatório de baixa temperatura ( $T_c$ ), uma fonte de trabalho reversível e os traços da isotérmica do ciclo do motor que esta em  $T_w$  ( $w$  designa "quente") e  $T_t$  ( $t$  designa "morna"), com  $T_h > T_w > T_t > T_c$ . Assim, o calor flui a partir do reservatório de alta temperatura para o fluido de trabalho através de uma diferença de temperatura de  $T_h - T_w$ , como indicado na figura. Da mesma forma, no curso de rejeição de calor do ciclo o calor flui através da diferença de temperatura  $T_t - T_c$ .



#### O ciclo do motor endoreversível

Relação entre a energia e a diferença de temperatura:

$$\frac{-Q_h}{t_h} = \sigma_h \cdot (T_h - T_w)$$

Onde  $t_h$  é o tempo,  $\sigma_h$  é a condutância e  $Q_h$  é a energia, no reservatório quente.



A mesma lei vale para o reservatório frio:

$$\frac{-Q_c}{t_c} = \sigma_c \cdot (T_t - T_c)$$

Assim, obtemos o tempo total:

$$t = t_h + t_c$$

Relacionando esse tempo com a eficiência do motor de Carnot:

$$t = \left[ \frac{1}{\sigma_h} \frac{1}{T_h - T_w} \frac{T_w}{T_h - T_w} + \frac{1}{\sigma_c} \frac{1}{T_t - T_c} \frac{T_t}{T_w - T_t} \right] W$$

Onde  $W$  é o trabalho.

A potencia máxima do motor é dada por:

$$\frac{W}{t} = (T_w - T_t) \left( \frac{\sigma_h (T_t - T_w)}{T_w} + \frac{\sigma_c (T_t - T_c)}{T_t} \right)$$

(A-B) comprimido adiabaticamente;

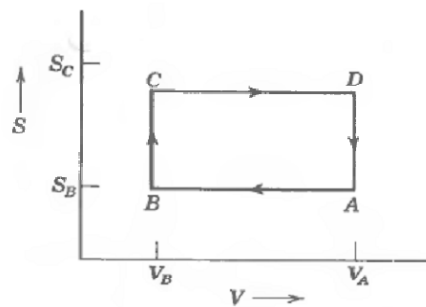
(B-C) aquecido a volume constante;

(C-D) expandido adiabaticamente;

Finalmente é arrefecido a volume constante até ao seu estado inicial A

#### 4.10 – Outros Processos Cíclicos

Ciclo de Otto



A eficiência do ciclo de Otto depende das características específicas de cada fluido de trabalho.

Pois ao contrario do ciclo de Carnot, a absorção de calor no passo (B-C) não ocorre a temperatura constante.

$$\varepsilon_{\text{Otto}} = 1 - \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\frac{(c_p - c_v)}{c_v}}$$

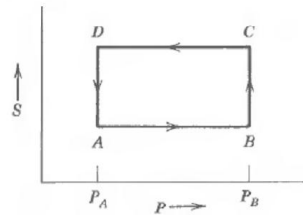
## Ciclo de Brayton

(A-B) compressão adiabática

(B-C) combustão a pressão constante

(C-D) fluxo rejeitado para atmosfera

(D-A) o processo ocorre no exterior do motor, e a carga de ar fresco é recolhido para repetir o ciclo.



O gás de trabalho é um gás ideal, com capacidades de calor e temperatura independentes a eficiência de um ciclo de Brayton é

$$\epsilon_e = 1 - \left( \frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{(c_p - c_v)}{c_p}}$$

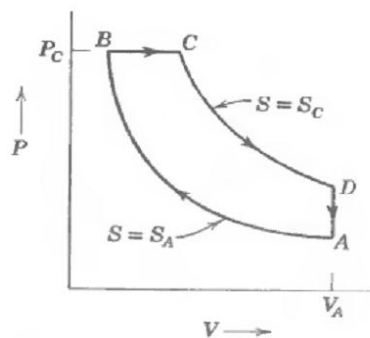
## Ciclo Diesel

(A-B) Compressão da mistura de ar

(B-C) combustão do combustível ocorre a uma pressão constante

(C-D) o gás é expandido adiabaticamente

(D-A) o gás resfriou a volume constante





Termodinâmica 2º Semestre 2015

Cap. 4 Callen

“Processos Reversíveis e Teorema do Trabalho Máximo”

Grupo: Ana Beatriz Calegari

Jéssica Guedes

Leonardo Oliveira

Stanley Alcântara

Talita

Universidade Federal de Juiz de Fora

2016