

Prof. Oscar

Cap. 20

ENTROPIA E SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

20.1 INTRODUÇÃO

- ✘ Os processos que ocorrem num único sentido são chamados de **irreversíveis**. A chave para a compreensão de por que processos unidirecionais não podem ser invertidos envolve uma grandeza conhecida como entropia.

20.2 PROCESSOS IRREVERSÍVEIS E ENTROPIA

O caráter unidimensional dos processos irreversíveis é tão evidente que o tomamos como certo. Se tais processos ocorressem no sentido “errado”, ficaríamos abismados.

A entropia é diferente da energia no sentido de que a entropia **não obedece a uma lei de conservação.**

“Se um processo irreversível ocorre num sistema fechado, a entropia S do sistema sempre aumenta, ela nunca diminui”

20.3 VARIAÇÃO DE ENTROPIA.

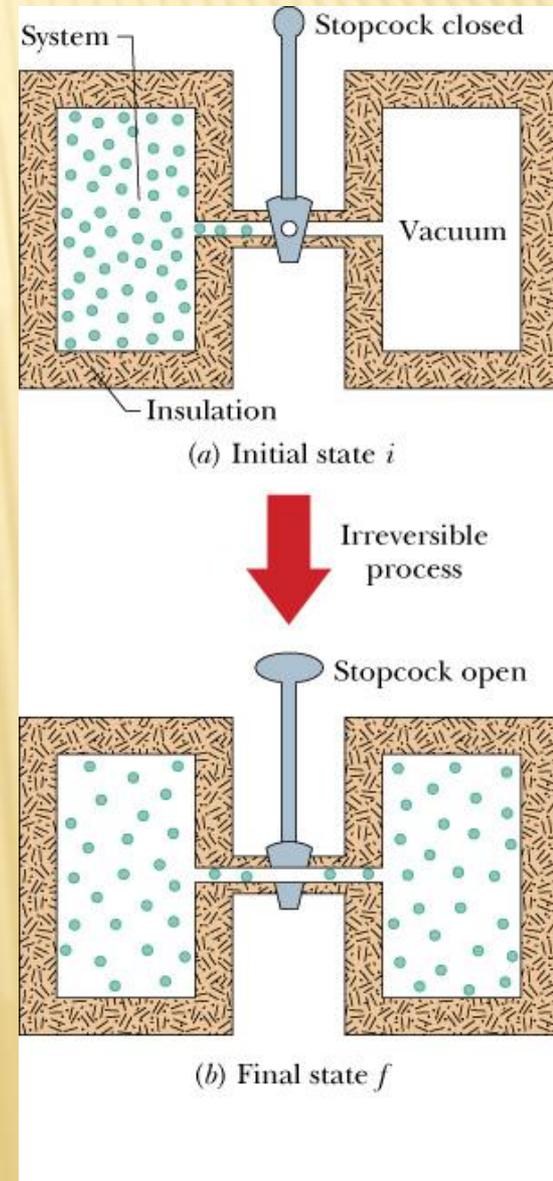
Existem duas maneiras equivalentes para se definir a variação na entropia de um sistema:

Em termos da temperatura do sistema e da energia que ele ganha ou perde na forma de calor e;

Contando as maneiras nas quais os átomos ou moléculas que compõem o sistema podem ser arranjados.

Considerando a expansão livre de um gás ideal, já vista anteriormente, a figura ao lado mostra este gás na situação (a) inicial i . Depois de aberta a válvula, o gás rapidamente ocupa todo o recipiente, atingindo seu estado final f .

O diagrama p-V do processo mostra a pressão e o volume do gás no seu estado inicial i e final f . a pressão e o volume são *propriedades de estado*, ou seja, dependem apenas do estado do gás e não da forma como ele atingiu este estado. Outras propriedades de estado são a temperatura e a energia. Supomos agora que o gás possui ainda uma outra propriedade de estado – sua entropia.



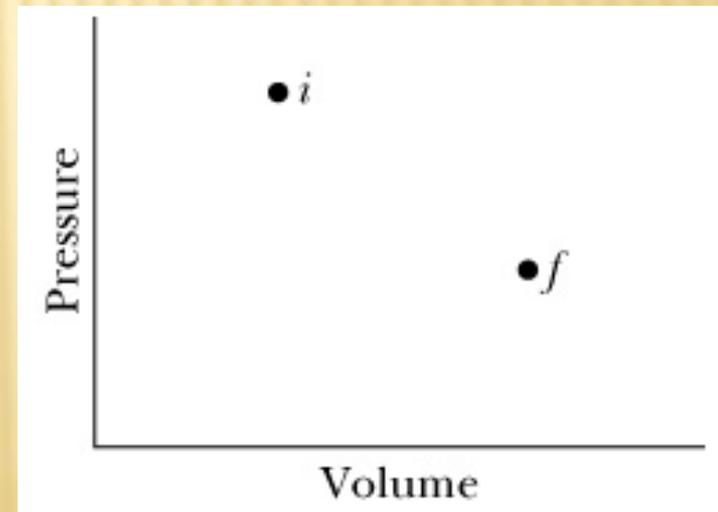
Além disso, definimos a **variação da entropia** do sistema durante um processo que leva o sistema de um estado inicial para um estado final como:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

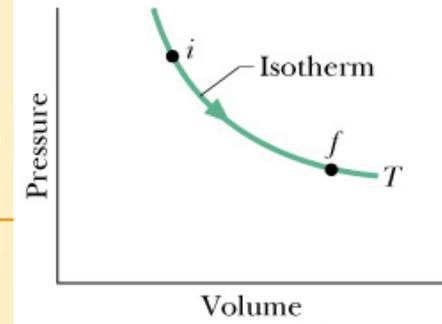
Variação da Entropia

Q é a energia transferida na forma de calor para o sistema, ou dele retirada durante o processo. T é a temperatura em kelvins. Como T é sempre positiva, o sinal de ΔS é o mesmo de Q. A unidade é J/k.

No caso da expansão livre do gás ideal, os estados intermediários não podem ser mostrados porque eles não são estados de equilíbrio. O gás preenche rapidamente todo o volume, a pressão, o volume e a temperatura variam de forma imprevisível. Desta forma, não é possível traçar uma trajetória pressão-volume para a expansão livre.



Se a entropia é uma função de estado, ela irá depender apenas do estado inicial e final do gás e não da forma com que o sistema evoluiu de um estado a outro.



Ao substituirmos a expansão livre irreversível por um processo reversível que conecta os mesmos estados i e f , será possível traçar uma trajetória entre estes estados e encontrar uma relação entre T e Q , que nos permita usar a equação posta inicialmente.

Vimos no capítulo anterior que a temperatura de um gás ideal não varia durante uma expansão livre $T_f = T_i = T$. Assim os pontos i e f devem estar sobre a mesma isoterma. Assim:

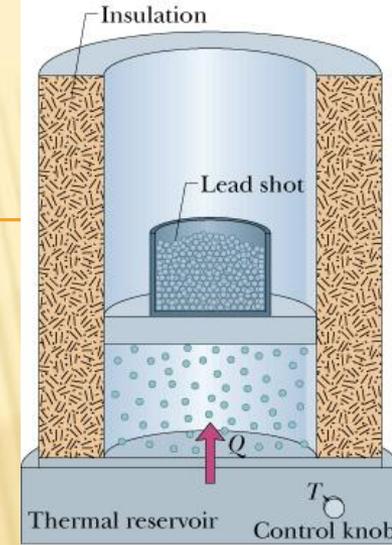
$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f dQ$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T}$$

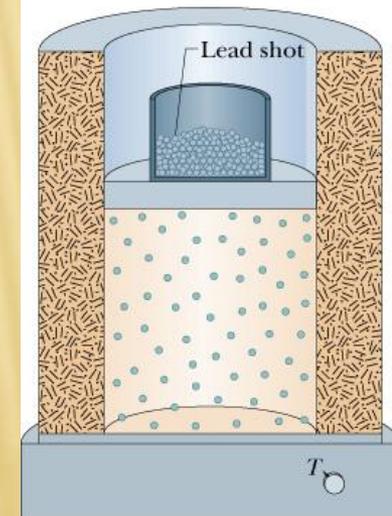
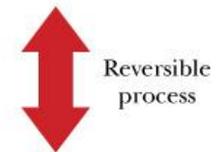
Variação de Entropia, Processo Isotérmico

Para encontrarmos a variação de entropia para um processo irreversível que ocorre em um sistema *fechado*, substituímos esse processo por qualquer processo reversível que conecte os mesmos pontos inicial e final”. Calculamos a variação de entropia para este processo usando a equação

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$



(a) Initial state i



(b) Final state f

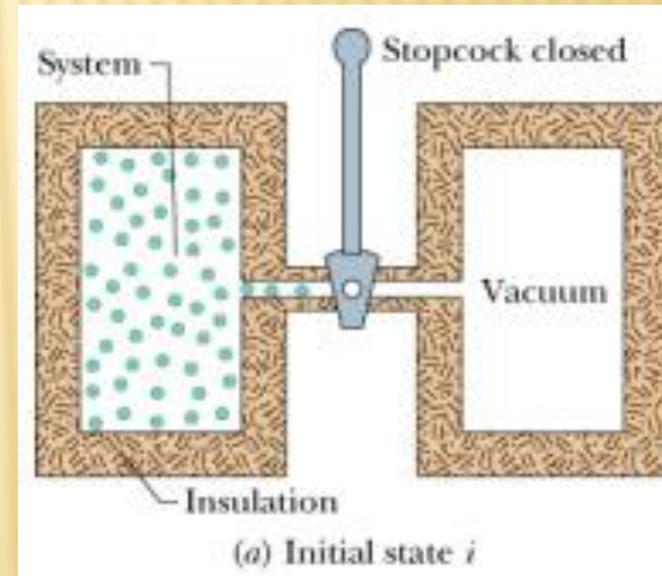
Quando a variação de temperatura ΔT de um sistema é pequena em relação à temperatura (em kelvins) antes e depois do processo, a variação de entropia pode ser aproximada como

$$\Delta S = S_f - S_i \approx \frac{Q}{T_{\text{méd}}}$$

T_m é a temperatura média, em kelvins, do sistema durante o processo.

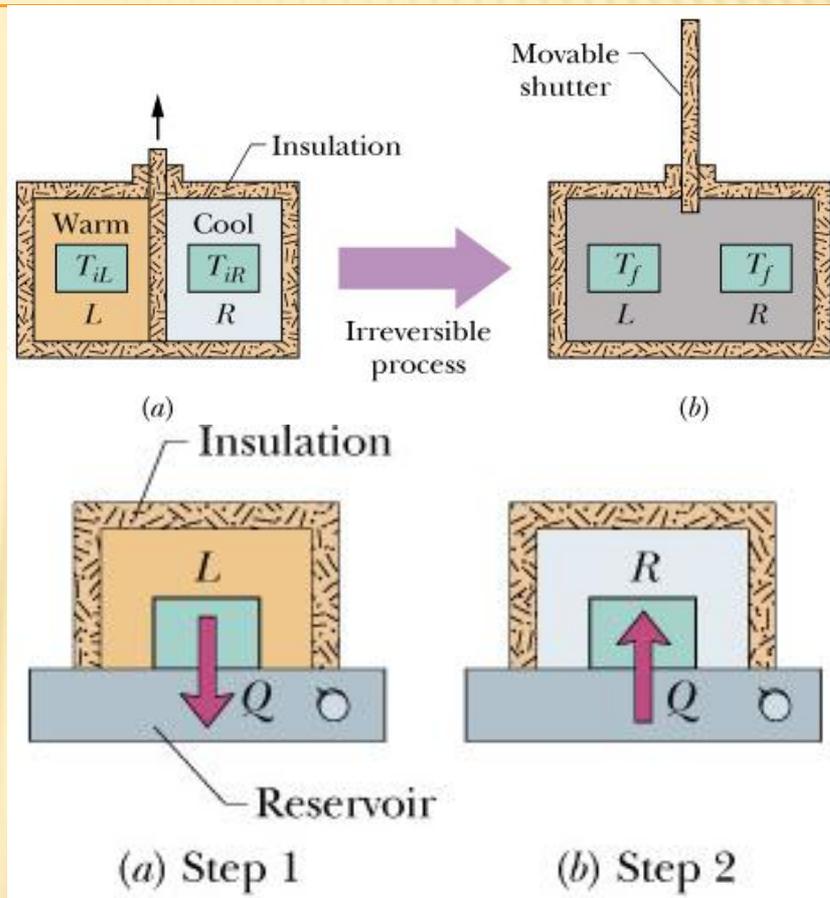
Exemplo 1:

Suponha que 1,0 mol de gás nitrogênio está confinado no lado esquerdo do recipiente da figura ao lado. Você abre a válvula e o volume do gás dobra. Qual é a variação de entropia do gás para este processo irreversível? Trate o gás como sendo ideal. Resp. 5,76J/K



EXEMPLO 2:

A figura 1 ao lado mostra dois blocos de cobre idênticos de massa $m=1,5\text{kg}$: O bloco E, a uma temperatura inicial $T_{iE}=60^{\circ}\text{C}$ e o bloco D a uma temperatura $T_{iD}=20^{\circ}\text{C}$. Os blocos encontram-se em uma caixa termicamente isolada e estão separados por uma divisória isolante. Quando removemos a divisória, os blocos acabam atingindo uma temperatura de equilíbrio $T_f=40^{\circ}\text{C}$. Qual é a variação líquida da entropia do sistema dos dois blocos durante este processo irreversível? O calor específico do cobre é 386J/kgK .



ENTROPIA COMO UMA FUNÇÃO DE ESTADO

O fato de a entropia ser uma *função de estado* pode ser deduzido apenas experimentalmente. Entretanto, pode-se provar que ela é uma função de estado para o importante caso especial no qual um gás ideal efetua um processo reversível, realizado lentamente, em pequenos passos. Para cada passo, teremos:

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW$$

Assim:

$$dQ = dW + dE_{\text{int}}$$

$$dQ = pdV + nC_v dT$$

Usando a lei dos gases ideais. Então dividimos cada termo da equação resultante por T, teremos:

$$dQ = \frac{nRT}{V} dV + nC_v dT$$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{nRT}{VT} dV + nC_v \frac{dT}{T}$$

Integrando cada termo de i a f.

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f nR \frac{dV}{V} + \int_i^f nC_v \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

A variação da entropia entre os estados inicial e final de um gás ideal depende apenas das propriedades do estado inicial (**V_i e T_i**) e das propriedades do estado final (**V_f e T_f**). **ΔS** não depende de como o gás varia entre os dois estados.

20.4 A Segunda Lei da Termodinâmica:

Se o processo é irreversível, a entropia de um *sistema fechado* sempre aumenta. No entanto, se o processo for reversível, como no caso da figura ao lado, seria possível reverter o processo recolocando esferas no pistão e, para que a temperatura não aumentasse, o gás cede calor para o reservatório, e a entropia diminui. Neste caso, o sistema (gás) não é fechado.

Se o reservatório fizer parte do sistema, juntamente com o gás, teremos um sistema fechado (*gás+reservatório*). Durante a reversão do processo, a energia, na forma de calor, é transferida para o reservatório, ou seja, de uma parte do sistema para outro, dentro do sistema. Seja o valor absoluto (módulo) deste calor. Então teremos:

$$\Delta S_{gás} = -\frac{|Q|}{T}$$

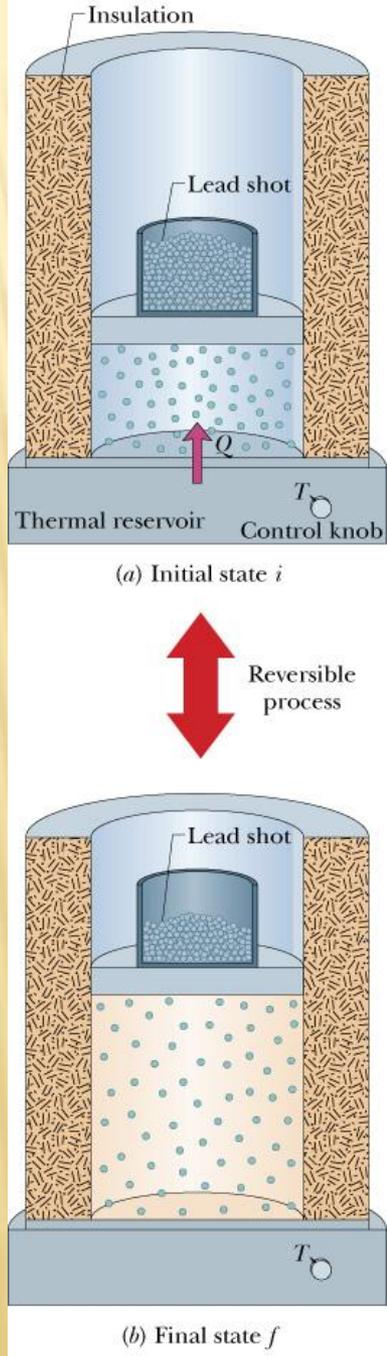
$$\Delta S_{res} = +\frac{|Q|}{T}$$

De forma que a variação na entropia do sistema (gás+reservatório) seja nula.

“Se um processo ocorre em um sistema fechado, a entropia do sistema aumenta para processos irreversíveis e permanece constante para processos reversíveis. Ela nunca diminui”.

$$\Delta S \geq 0$$

Forma da 2ª Lei da Termodinâmica
(>irreversível e = reversível)



20-5 ENTROPIA NO MUNDO REAL: MÁQUINAS.

Uma máquina térmica, ou simplesmente máquina, é um dispositivo que retira energia na forma de calor de sua vizinhança e realiza trabalho útil.

Substância de trabalho é aquela que a máquina utiliza para realizar trabalho (água, combustível+ar, etc). Se a máquina opera em *ciclo*, a substância de trabalho passa por uma série fechada de processos termodinâmicos, chamados *tempos*.

Uma Máquina de Carnot

Com o mesmo espírito que tratamos um gás ideal, vamos estudar as máquinas reais analisando o comportamento de uma **máquina ideal**.

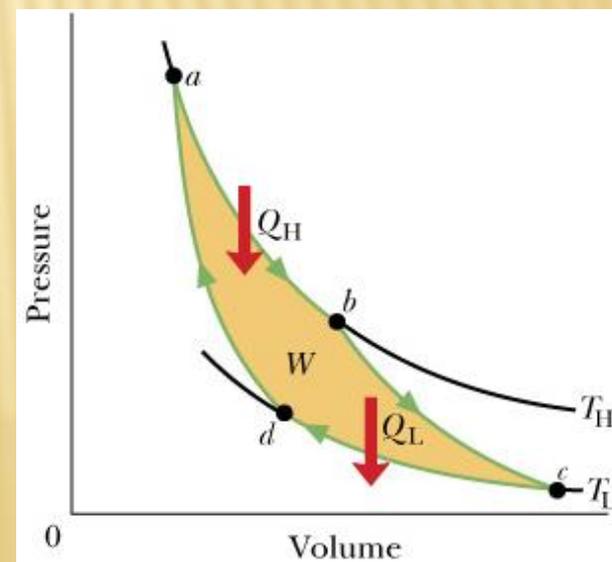
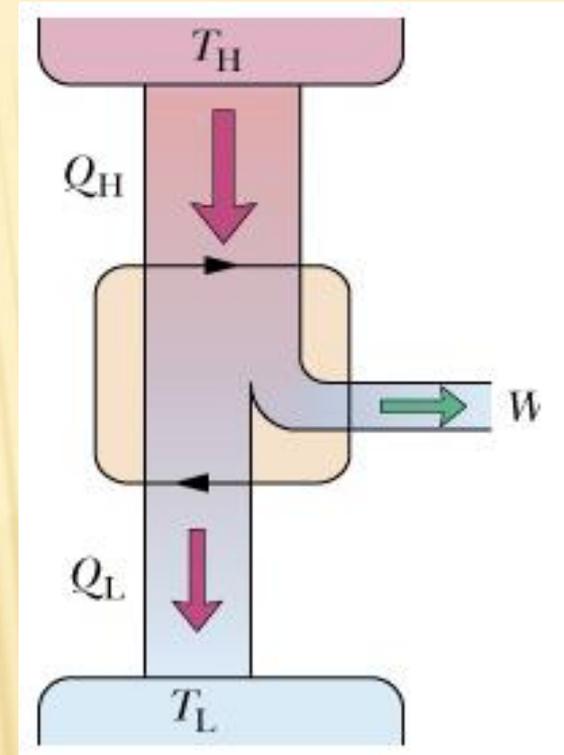
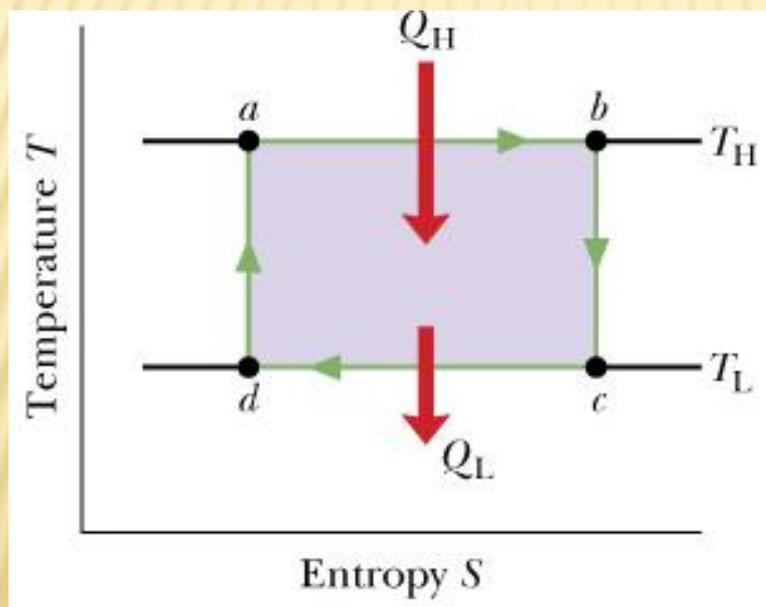
“Em uma máquina ideal, todos os processos são reversíveis e não ocorrem desperdícios nas transferências de energia em virtude, digamos, do atrito e da turbulência”.

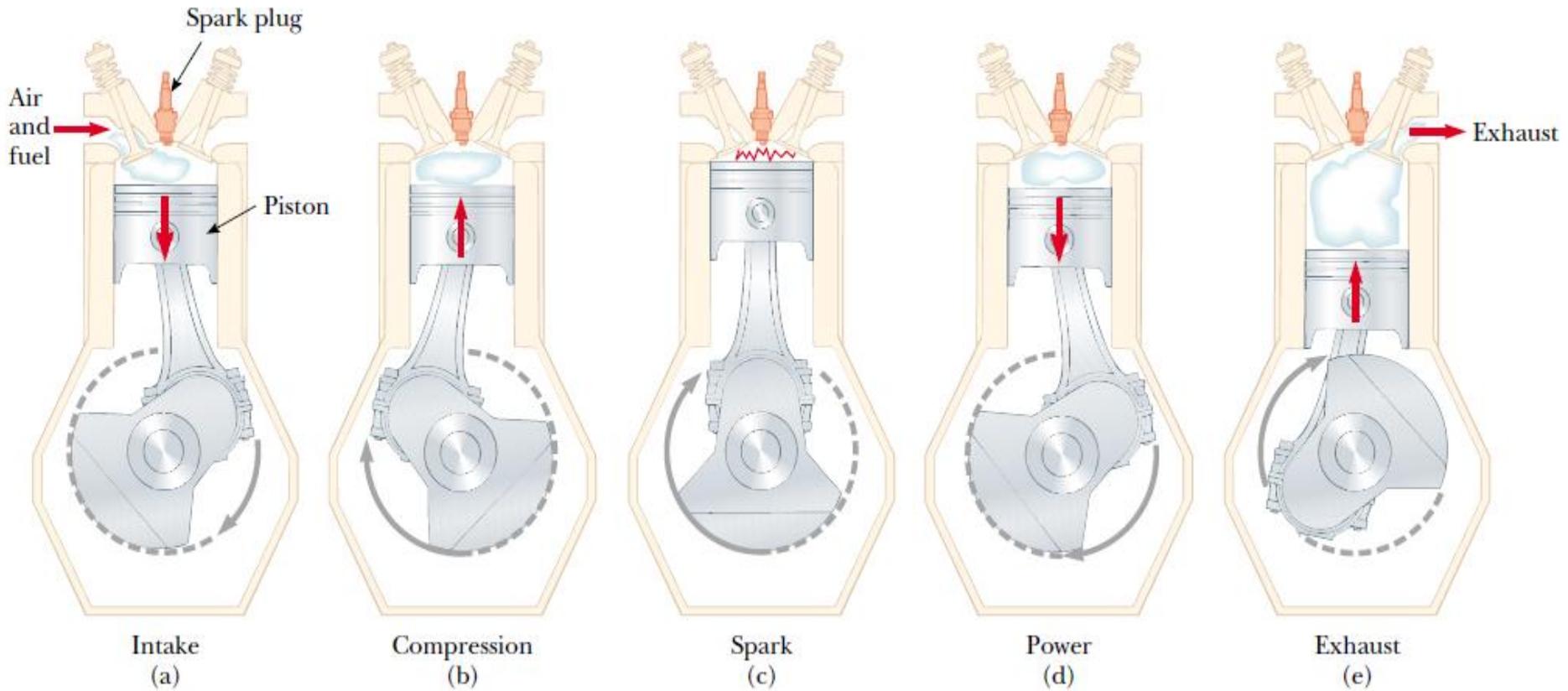
N.L. Sadi Carnot (1824) – propôs o conceito de máquina.

Máquina de Carnot – máquina ideal que se revela a melhor (em princípio) no uso de energia na forma de calor para realizar trabalho útil.

As figuras ao lado, mostram a máquina de Carnot e seu diagrama p-V onde, em cada ciclo a máquina retira uma quantidade Q_A sob a forma de calor de um reservatório a uma temperatura T_A e libera uma energia Q_B , na forma de calor, para um reservatório a uma temperatura mais baixa T_B .

Para ilustrar as variações de entropia para a máquina de Carnot, podemos fazer o gráfico do ciclo de Carnot em um diagrama temperatura-entropia (T-S), conforme a figura abaixo.





O Trabalho realizado por uma máquina de Carnot durante um ciclo pode ser calculado aplicando-se a 1ª Lei da Termodinâmica ($\Delta E_{INT}=Q-W$) à substância de trabalho. Num ciclo completo, $\Delta E_{INT}=0$. Lembrando que $Q=|Q_Q|-|Q_F|$ é o calor líquido transferido por ciclo e que W é o trabalho resultante, podemos escrever a primeira lei da termodinâmica para o ciclo de Carnot como:

$$\Delta E_{int} = Q - W \quad 0 = (|Q_Q| - |Q_F|) - W$$

$$W = |Q_Q| - |Q_F|$$

Variações de Entropia – Existem apenas duas transferências de energia reversível na forma de calor, e assim duas variações na entropia da substância de trabalho, uma a temperatura T_Q e outra a temperatura T_F . A variação da entropia por ciclo será:

$$\Delta S = \Delta S_Q + \Delta S_F = \frac{|Q_Q|}{T_Q} - \frac{|Q_F|}{T_F}$$

Como a entropia $\Delta S=0$ é uma função de estado para o ciclo, então:

$$\frac{|Q_Q|}{T_Q} = \frac{|Q_F|}{T_F}$$

Como $T_Q > T_F$, $|Q_Q| > |Q_F|$, ou seja, mais calor é retirado da fonte quente do que entregue à fonte fria.

Eficiência de uma Máquina de Carnot

O propósito de qualquer máquina é transformar o máximo possível da energia extraída da fonte quente em trabalho. A **eficiência térmica** de uma máquina é a razão entre o trabalho realizado e a energia retirada da fonte quente.

$$\varepsilon = \frac{|W|}{|Q_Q|}$$

Para uma máquina de Carnot, teremos:

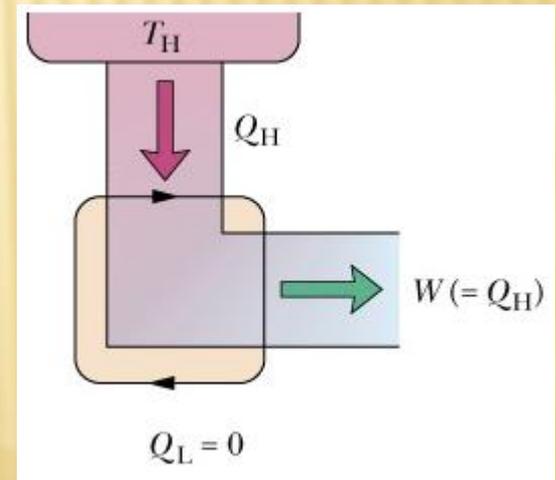
$$\varepsilon_c = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{|Q_Q|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_Q|}$$

Sendo que $\frac{|Q_Q|}{T_Q} = \frac{|Q_F|}{T_F}$, podemos escrever:

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

Uma **máquina perfeita** seria aquela cuja eficiência térmica é 1 (ou 100%). Isto só ocorreria se $T_F=0$ ou $T_Q \rightarrow \infty$, requisitos impossíveis.

“Não é possível realizar uma série de processos cujo único resultado seja a transferência de energia na forma de calor de um reservatório térmico e a sua completa conversão em trabalho”.



No desenvolvimento de máquinas de qualquer tipo, simplesmente não existe maneira de ultrapassar o limite de eficiência imposto pela máquina de Carnot.

Exercício 4:

Imagine uma máquina de Carnot que opera entre as temperaturas $T_A=850\text{K}$ e $T_B=300\text{K}$. A máquina realiza 1200J de trabalho em cada ciclo. O qual leva $0,25\text{s}$. (a) Qual a eficiência desta máquina? (b) Qual é a potência média desta máquina? (c) Quanta energia Q_A é extraída sob a forma de calor do reservatório de alta temperatura em cada ciclo?

Exercício 5:

Um inventor alega ter construído uma máquina que possui uma eficiência de 75% quando operada entre as temperaturas dos pontos de ebulição e congelamento da água. Isto é possível?

20.6 Entropia no Mundo Real: Refrigeradores

Um **refrigerador** é um dispositivo que utiliza trabalho para transferir energia de um reservatório em baixa temperatura para um reservatório em alta temperatura enquanto o dispositivo repete continuamente uma dada série de processos termodinâmicos.

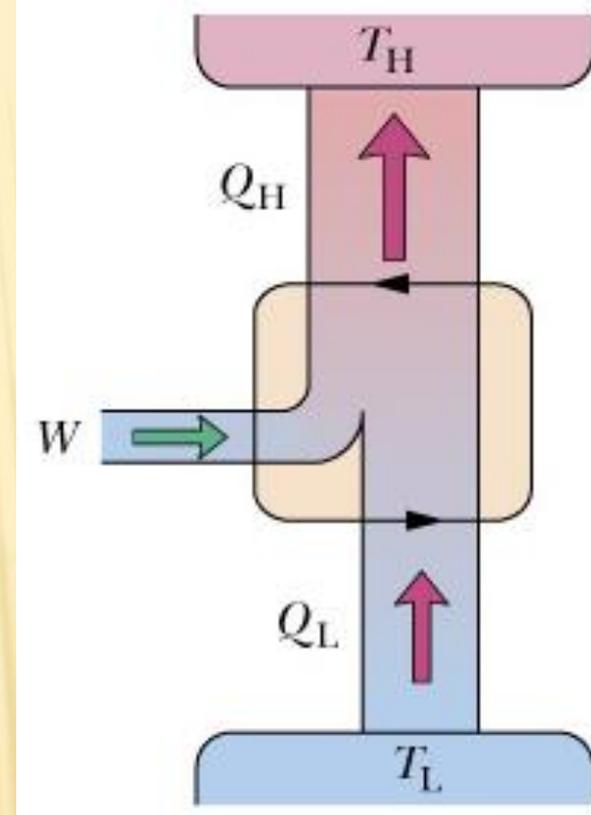
“Em um refrigerador ideal, todos os processos são reversíveis e não há perdas nas transferências de energia que ocorrem em virtude, digamos, do atrito e da turbulência”.

Uma medida da eficiência de um refrigerador é o coeficiente de desempenho K , dado por:

$$K = \frac{|Q_F|}{|W|}$$

No caso do refrigerador de Carnot, usamos:

$$K_c = \frac{|Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|} = \frac{T_F}{T_Q - T_F}$$



Um refrigerador perfeito seria aquele que transfere energia na forma de calor Q de um reservatório frio para um reservatório quente sem a necessidade de trabalho. A entropia num ciclo não varia, mas a entropia dos reservatórios variam, sendo a entropia para todo o sistema:

$$\Delta S = -\frac{|Q|}{T_F} + \frac{|Q|}{T_Q}$$

Como $T_A > T_B$, o lado direito da equação é negativo, dando um $\Delta S < 0$ violando a 2ª lei. Logo, não existe refrigerador perfeito.

“Não é possível uma série de processos cujo único efeito seja a transferência de energia na forma de calor de um reservatório a uma dada temperatura para um reservatório a uma temperatura mais alta”.

