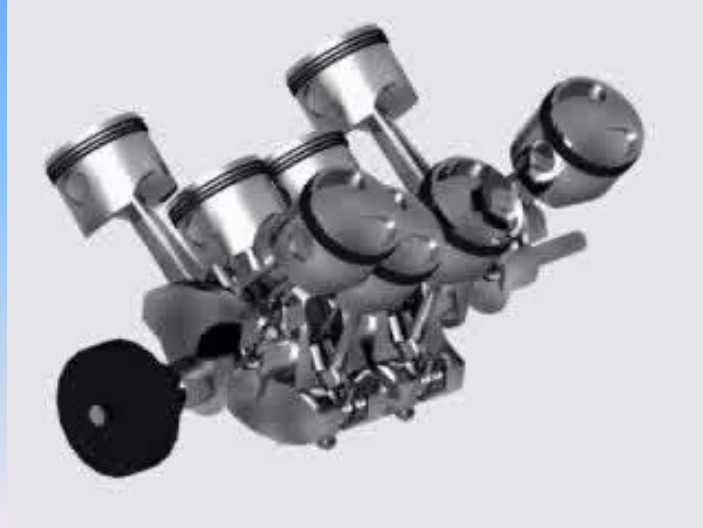


SEGUNDA LEI E ENTROPIA



Processos irreversíveis e entropia

Alguns processos termodinâmicos ocorrem num só sentido.

Exemplos:

- grão de milho se transformando em pipoca;
- caneca de café esfriando
- expansão livre de um gás.

Nenhum desses processos violaria a Lei de Conservação de Energia se ocorresse no sentido inverso.

Não são as mudanças de energia em um sistema fechado que determinam o sentido dos processos irreversíveis.

São as variações de outra grandeza, chamada ENTROPIA.

Diversos processos ocorrem naturalmente no sentido de aumento da desordem.

O conceito de ENTROPIA está associado ao grau de desordem.

A Entropia fornece uma previsão quantitativa da desordem

Exemplo: expansão isotérmica de um gás ideal.

dV / V é uma medida da variação da desordem

$$dE_{\text{int}}=0 \quad \longrightarrow \quad dQ = dW = pdV = nRT \, dV/V$$

variação da desordem $\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$

Definição: variação de **ENTROPIA (S)**

$$dS = dQ / T$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

Num sistema fechado a entropia nunca diminui.

Em processos irreversíveis ela sempre aumenta.

A **ENERGIA INTERNA** de um gás é uma **função de estado**. Só depende do estado do sistema.

Num **ciclo completo a sua variação é nula**.

A **ENTROPIA, S**, é também uma **função de estado**
(Fato experimental!

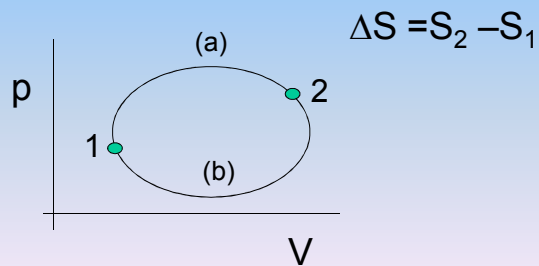
Dedução será feita para o gás ideal)

ΔS em um ciclo completo é nula.

$$\Delta S_{\text{ciclo}} = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Assim como a energia interna, a **entropia** só depende do estado, não dependendo do modo como se chegou àquele estado.

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



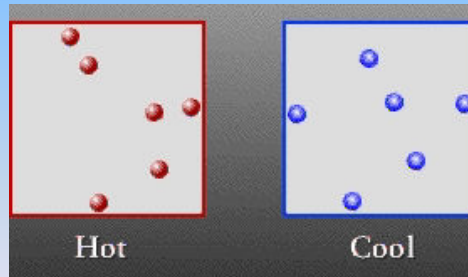
VARIAÇÕES DE ENTROPIA EM PROCESSOS REVERSÍVEIS

NUM PROCESSO **REVERSÍVEL**
A ENTROPIA DO SISTEMA FECHADO
 (GÁS E AMBIENTE EXTERNO)
 PERMANECE **CONSTANTE**.

Quando o sistema termodinâmico recebe calor a entropia aumenta .

O sistema, ao receber calor do exterior, tem sua entropia aumentada enquanto que o meio externo, que forneceu calor, diminuiu sua entropia .

Estabelecimento do equilíbrio térmico



**Esse processo é irreversível.
A entropia total aumenta.**

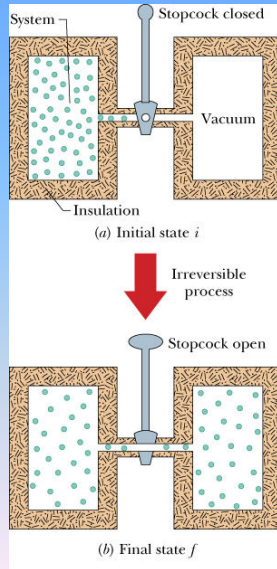
Segunda Lei da Termodinâmica

Em qualquer processo termodinâmico que evolui de um estado de equilíbrio para outro, a entropia do conjunto sistema + vizinhança, ou permanece inalterada ou aumenta.

$$\Delta S_{\text{sistema fechado}} \geq 0$$

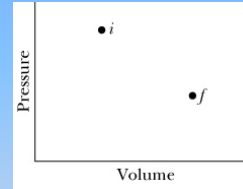
Para encontrar a variação de entropia em processos irreversíveis, devemos calcular ΔS de um processo reversível com mesmo estado inicial e final.

Exemplo: expansão livre de um gás



Processo irreversível.

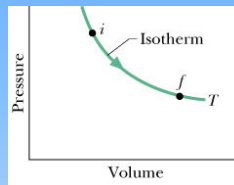
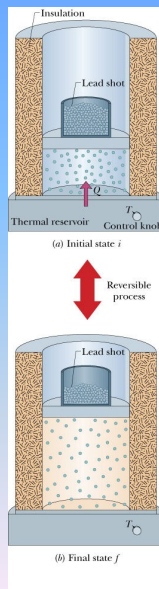
Não há como traçar uma trajetória no diagrama pV.



Para calcular ΔS precisamos encontrar uma trajetória com mesmos estados inicial e final.

$$Q = 0; \quad W = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = 0 \\ \Rightarrow T_f = T_i$$

Processo reversível usado para calcular ΔS : isotérmico



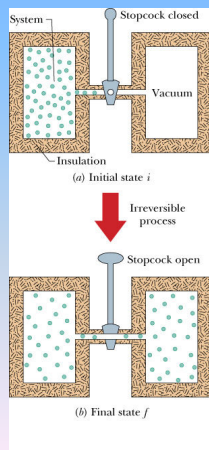
$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \\ \Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T}$$

Obs.: quando a **variação de temperatura é pequena**, pode-se aproximar:

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

Problema 20.1

Um mol de N_2 está confinado no lado esquerdo do recipiente. Abre-se a válvula e o volume do gás dobra. Qual é a variação de entropia para esse processo irreversível? (Trate o gás como ideal)



Expansão livre: $\Delta T = 0$

Processo reversível para cálculo de ΔS : isotérmico.

$$\Delta E_{\text{int}} = 0; \quad Q = W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

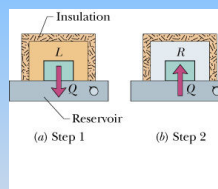
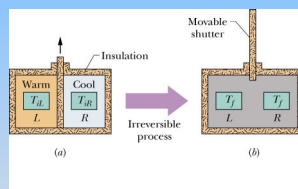
$$Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = 8,3 \ln 2 \text{ J/K} = 5,75 \text{ J/K}$$

Problema 20.2

Dois blocos de cobre idênticos, $m = 1,5 \text{ kg}$, $T_{iL} = 60^\circ\text{C}$ e $T_{iR} = 20^\circ\text{C}$, encontram-se numa caixa termicamente isolada e estão separados termicamente. Quando se remove a divisória isolante, os blocos acabam atingindo a temperatura de equilíbrio, $T_f = 40^\circ\text{C}$. Qual é a variação líquida de entropia desse processo irreversível? $c_{\text{cobre}} = 386 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$.



Processo reversível para cálculo de ΔS .

Fontes de temperatura controlável.

$$\Delta S_L = \int_i^f \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_{iL}}^{T_{fL}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_L = mc \ln \frac{T_{fL}}{T_{iL}}; \quad \Delta S_R = mc \ln \frac{T_{fR}}{T_{iR}}$$

Entropia como Função de Estado (Demonstração para gás ideal)

Primeira Lei:

$$dE_{int} = dQ - dW \Rightarrow dQ = p dV + n C_V dT$$

Gás ideal:

$$pV = nRT$$

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T}$$

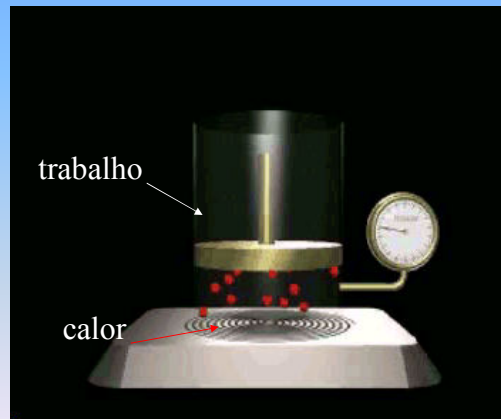
$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

ΔS só depende dos estados inicial e final

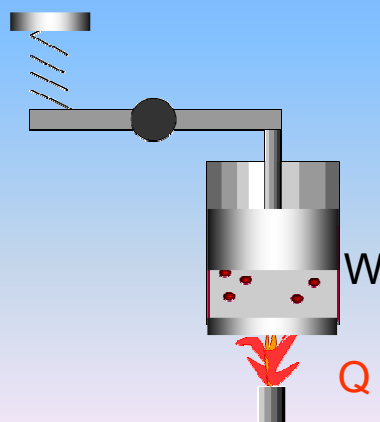
Entropia no mundo real: máquinas térmicas

A **máquina térmica** é um dispositivo que transforma energia térmica (calor) em energia mecânica (trabalho).

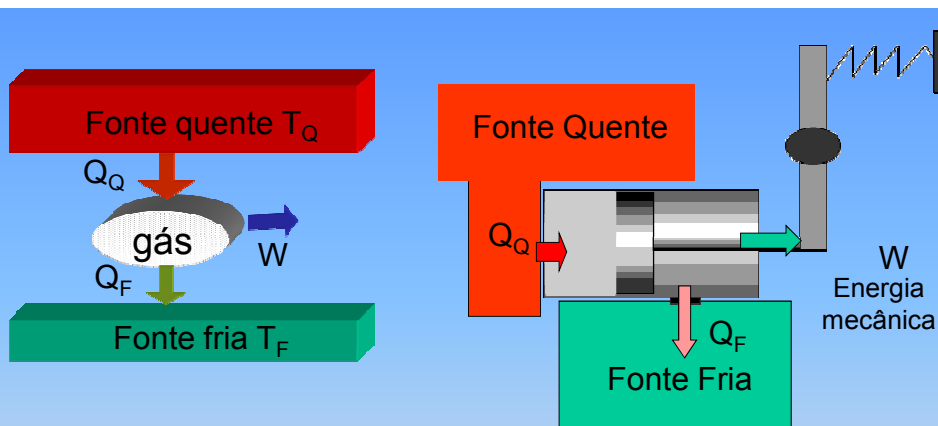
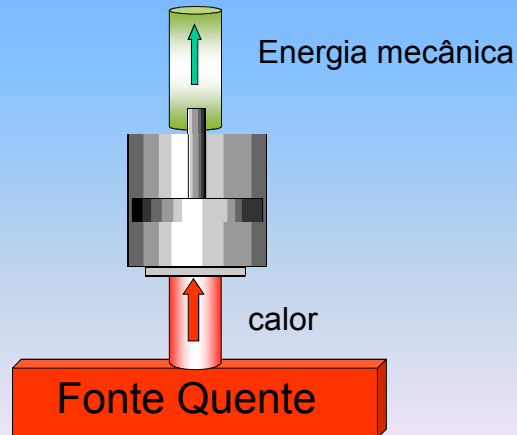
O calor do aquecedor é transferido às moléculas do gás, que se expande, levantando o êmbolo e portanto, produzindo trabalho.



A 2ª Lei da Termodinâmica diz que não existe a máquina perfeita cuja única função seria transformar calor em energia mecânica.



A máquina térmica cuja única função seria transformar calor em trabalho **viola a Segunda Lei da Termodinâmica**.



Para a máquina funcionar é necessário uma fonte quente e uma fonte fria.

A fonte quente fornece energia térmica ao gás, que realiza trabalho e transfere parte da energia recebida à fonte fria.

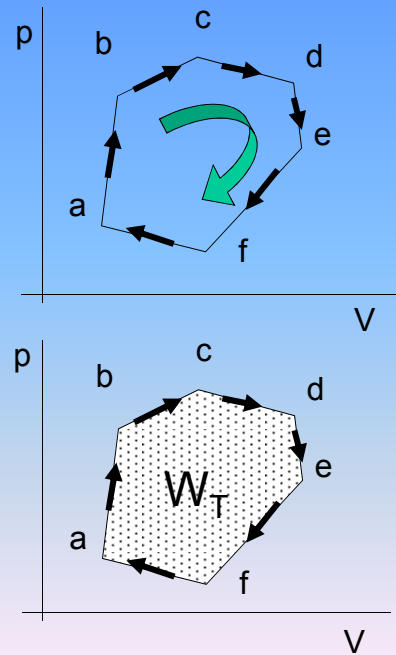
$$|Q_Q| = |Q_F| + W$$

Máquina térmica:

- funciona através de transformações cíclicas no gás.

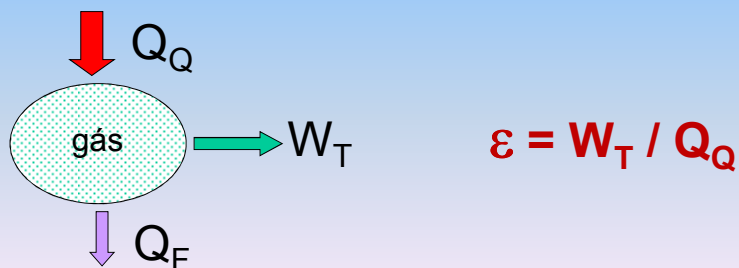
O gás em um estado inicial a (definido por p , V e T) sofre uma seqüência de transformações, voltando ao mesmo estado inicial.

O trabalho total é a área do ciclo W_T .



Em **um ciclo** de transformações, o gás recebe calor (Q_Q), produz energia mecânica (W) e cede parte da energia recebida ao meio ambiente ($|Q_F|$) ou meio externo.

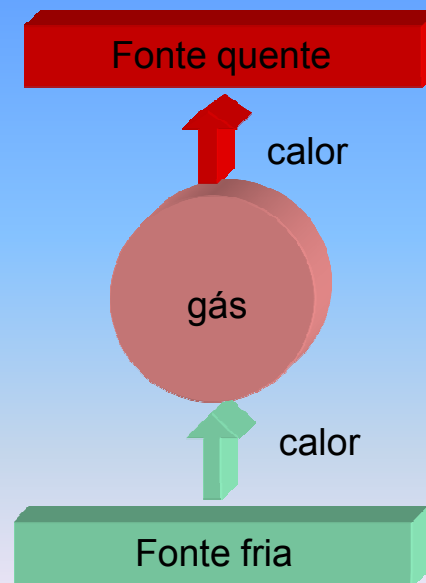
A **eficiência** de uma máquina térmica é a razão entre o trabalho ou energia mecânica produzida W_T e a energia térmica fornecida à máquina Q_Q .



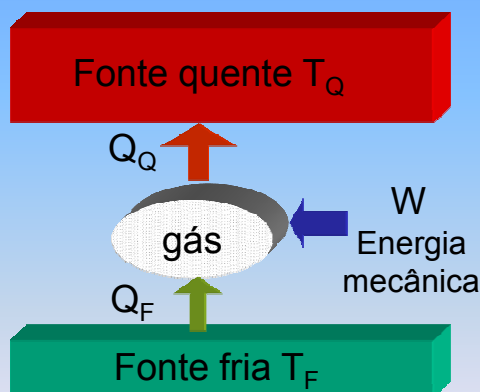
Refrigerador

Tira calor de uma fonte fria e cede à fonte quente.

A 2ª Lei da Termodinâmica também proíbe o refrigerador perfeito, cuja única função é tirar calor da fonte fria e transferir para a fonte quente.



Para o refrigerador funcionar deve-se injetar energia mecânica ao gás.

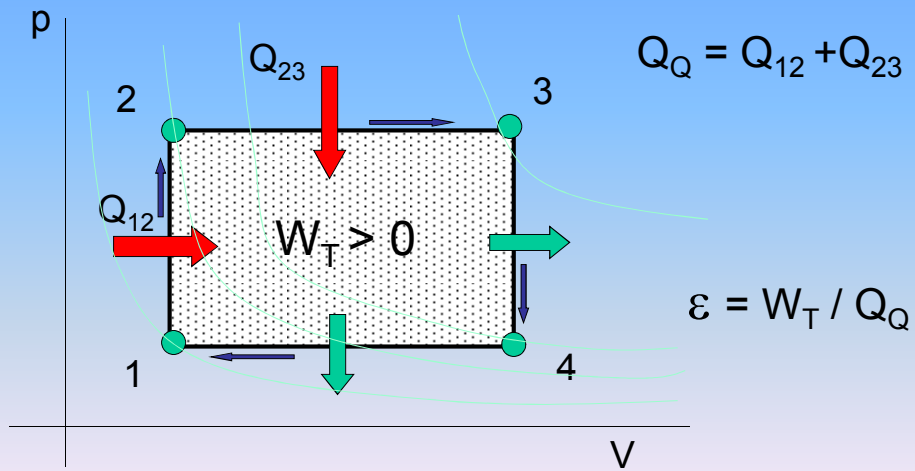


Coefficiente de desempenho do refrigerador, K

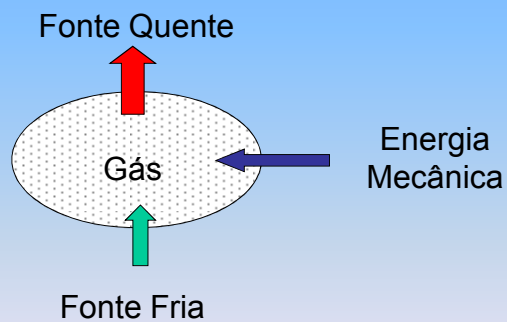
$$K = \frac{|Q_F|}{|W|}$$

$$|Q_Q| = |Q_F| + |W|$$

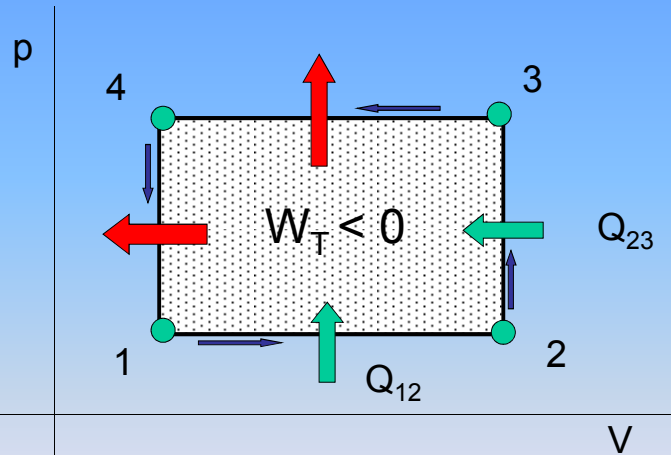
Exemplo de MÁQUINA TÉRMICA Diagrama pV



No caso de um refrigerador, o **trabalho total é negativo**, significando que o meio externo forneceu energia mecânica.



Exemplo de REFRIGERADOR



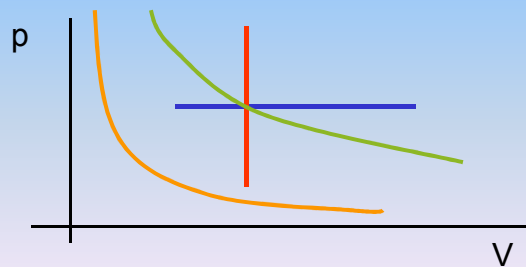
Coeficiente de desempenho do refrigerador, K

$$Q_F = Q_{12} + Q_{23}$$

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

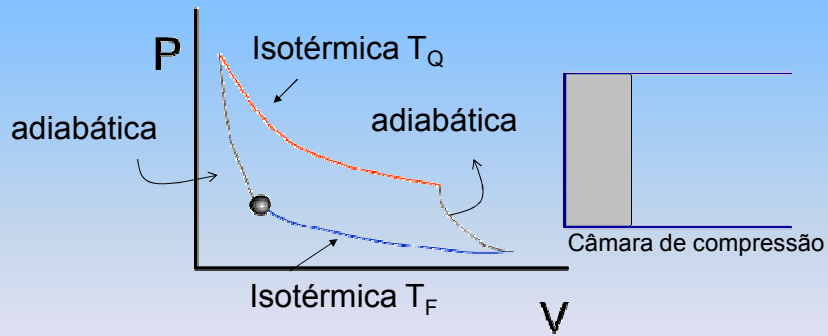
Processos Termodinâmicos

- | | | |
|-----------------|---|-----------------------|
| Isobárico | – | pressão constante |
| Iso-volumétrico | – | volume constante |
| Isotérmico | – | temperatura constante |
| Adiabático | – | sem troca de calor |



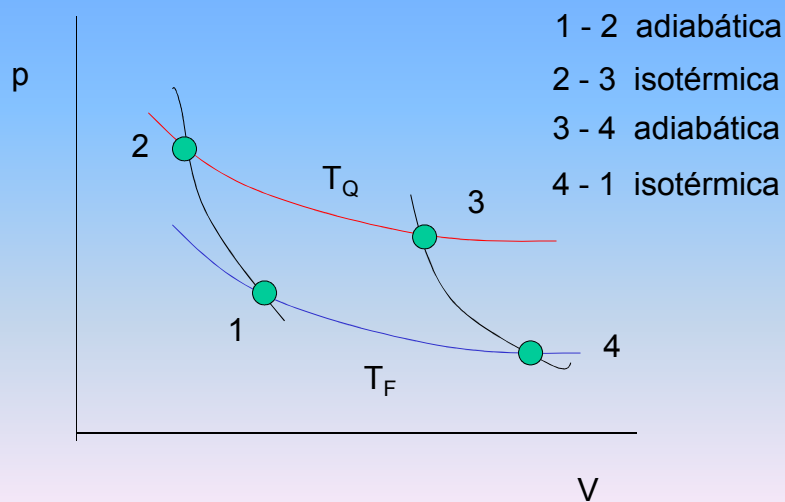
MÁQUINA DE CARNOT

A máquina de Carnot utiliza o ciclo formado por dois processos isotérmicos e dois adiabáticos.



MÁQUINA DE CARNOT

Diagrama pV

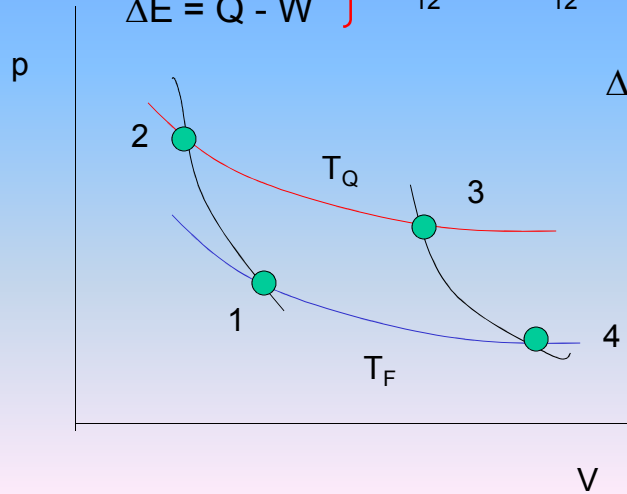


Q, W e ΔS na Máquina de Carnot

1 – 2 adiabática – não há troca de calor

$$\left. \begin{array}{l} dQ_{12} = 0 \\ \Delta E = Q - W \end{array} \right\} W_{12} = -\Delta E_{12} = -n c_v (T_Q - T_F)$$

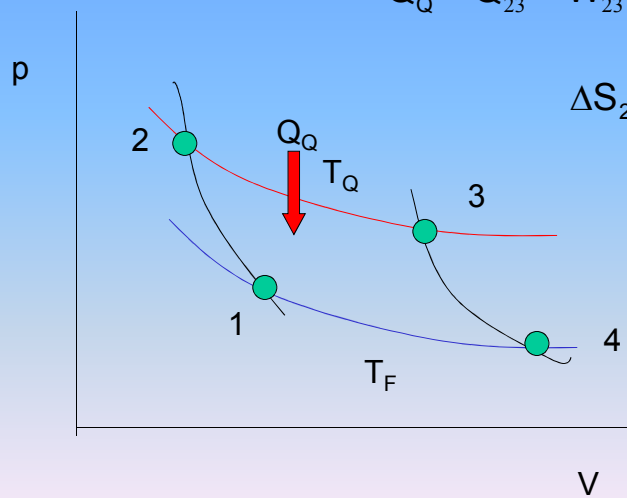
$$\Delta S_{12} = \int \frac{dQ}{T} = 0$$



2 – 3 isotérmico $\Delta E = 0$ ($T = \text{cte}$).

$$Q_Q = Q_{23} = W_{23} = n R T_Q \ln \frac{V_3}{V_2}$$

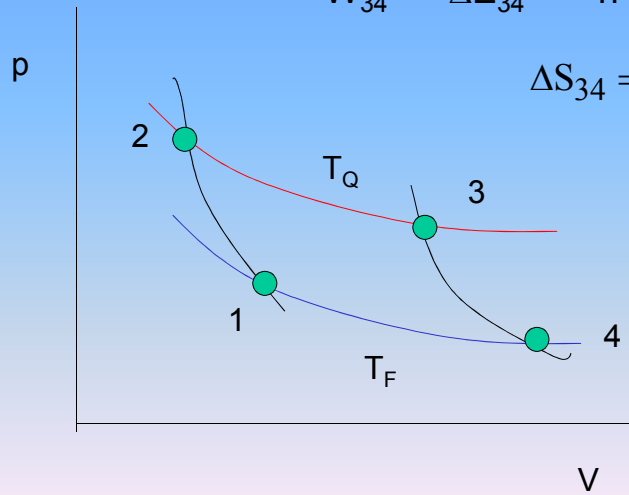
$$\Delta S_{23} = \int \frac{dQ}{T_Q} = \frac{Q_Q}{T_Q}$$



3 – 4 adiabático $Q_{34} = 0$

$$W_{34} = -\Delta E_{34} = n c_v (T_Q - T_F)$$

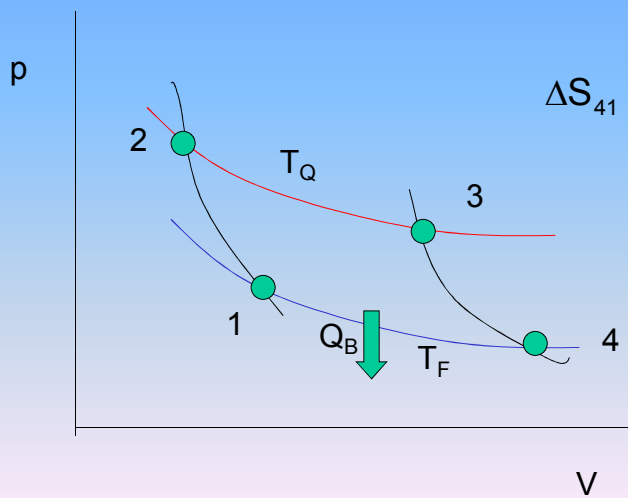
$$\Delta S_{34} = \int \frac{dQ}{T} = 0$$



4 – 1 isotérmico $\Delta E_{41} = 0$

$$Q_F = -Q_{41} = -W_{41} = -n R T_F \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$$\Delta S_{41} = \int \frac{dQ}{T_F} = -\frac{Q_F}{T_F}$$



Eficiência da máquina de Carnot

Como, no ciclo, $\Delta S = 0$ (S é função de estado)

$$\Delta S_{23} + \Delta S_{41} = \frac{|Q_Q|}{T_Q} - \frac{|Q_F|}{T_F} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_Q|}{T_Q} = \frac{|Q_F|}{T_F}$$

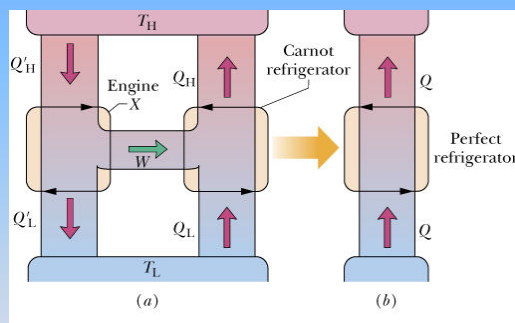
A eficiência (ou rendimento) é $\varepsilon = W_T / Q_Q$

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_Q} = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{|Q_Q|} = \frac{T_Q - T_F}{T_Q} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

A eficiência da Máquina de Carnot só depende das temperaturas da fonte quente e da fonte fria.

A Máquina de Carnot é a que tem maior rendimento, dentre todas as máquinas trabalhando entre as mesmas temperaturas T_Q e T_F .

Dentre máquinas trabalhando entre duas dadas temperaturas, a eficiência da máquina de Carnot é a maior possível



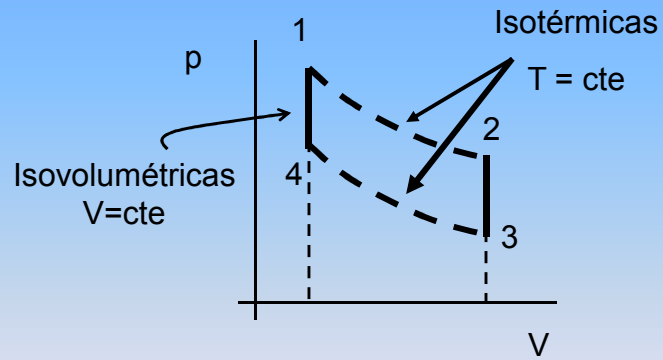
$$\varepsilon_X = \frac{W}{Q_Q} \quad \varepsilon_C = \frac{W}{Q_Q}$$

$$W = |Q_Q| - |Q'_Q| = |Q_F| - |Q'_F| = Q$$

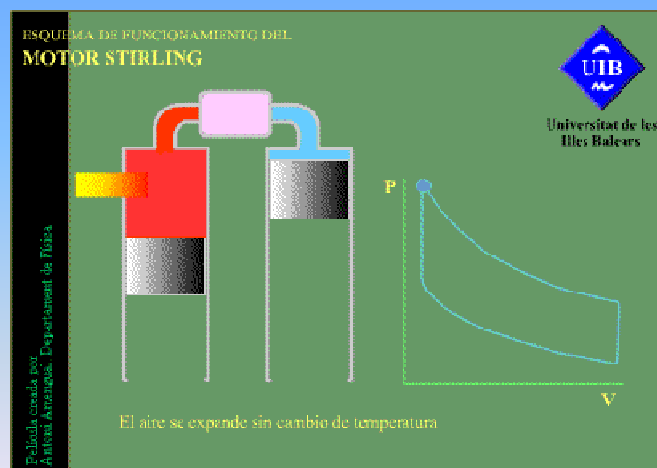
Demonstração por absurdo.

A existência de máquina com eficiência maior do que a de Carnot violaria a 2ª Lei da Termodinâmica.

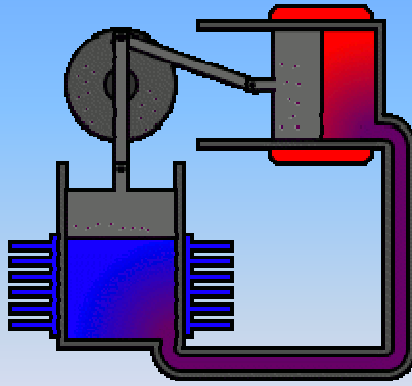
CICLO DE STIRLING



MOTOR DE STIRLING

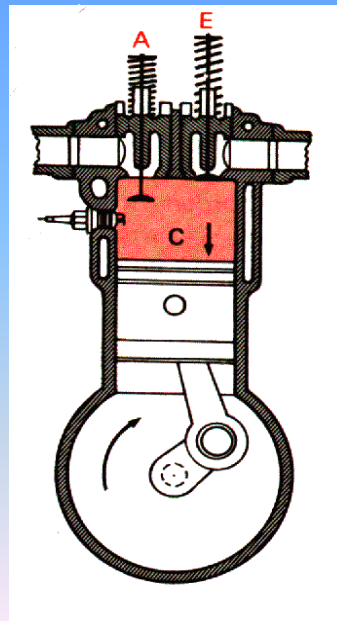
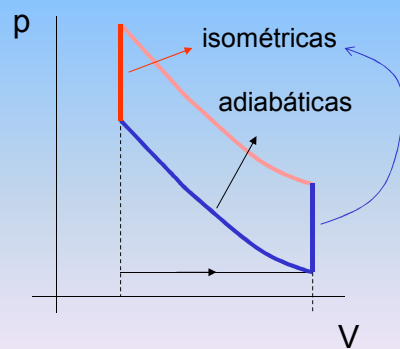


MOTOR DE STIRLING



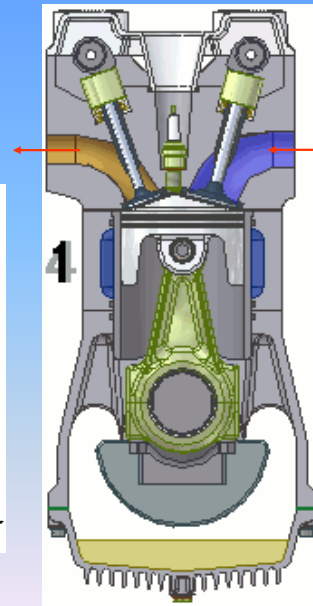
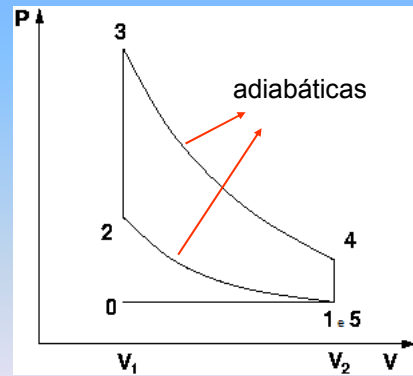
MOTOR DE OTTO

O motor à explosão funciona em um ciclo de Otto. Que são duas isométricas e duas adiabáticas.

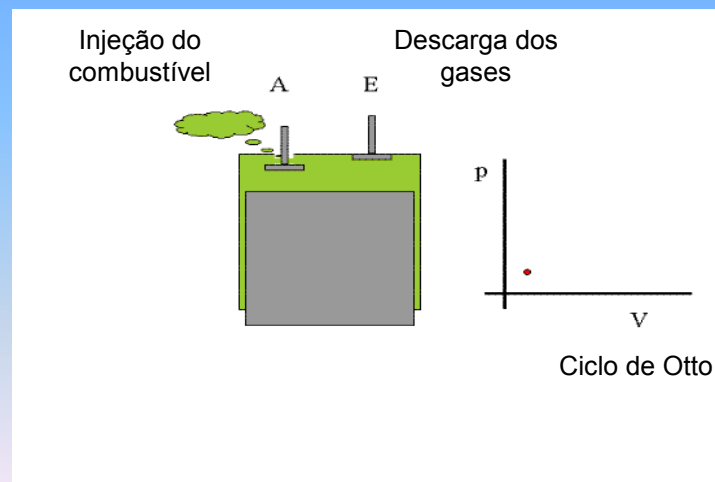


CICLO DE OTTO

Motor de 4 tempos



A ilustração mostra o pistão do motor durante o ciclo de funcionamento.



CICLO DE CARNOT

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

$$\frac{|Q_Q|}{T_Q} - \frac{|Q_F|}{T_F} = 0$$

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

Q/T é a entropia

ORIGEM DO UNIVERSO – O BIG BANG

