

Capítulo 20

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

Neste capítulo, vamos introduzir a segunda lei da termodinâmica.

Os seguintes tópicos serão abordados:

- Processos reversíveis
- Entropia
- O Motor de Carnot
- Frigoríficos
- Motores de reais

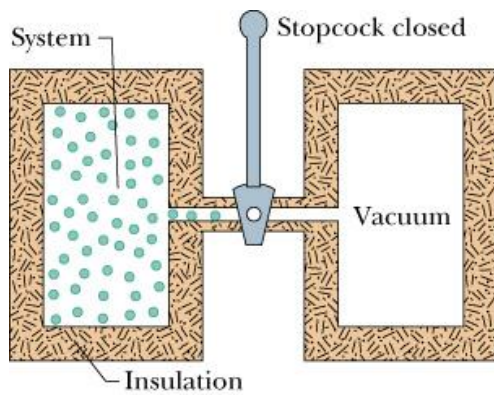
Processos irreversíveis

Processos que não podem ser invertidos por pequenas mudanças no seu ambiente são chamados irreversível. Processos irreversíveis são tão comuns que se víssemos um a ocorrer espontaneamente no sentido oposto (ou seja, no caminho "errado") ficaríamos surpresos. (Exemplo: um copo quebrado no chão se recompor e subir a mesa). Ainda nenhum desses eventos possa violar a primeira lei da termodinâmica (ou seja, a conservação de energia). Como outro exemplo, imagine que nós colocamos nossas mãos em torno de uma xícara de café quente. A experiência nos diz que nossas mãos vão ficar mais quente. Nos ficaríamos surpresos se nossas mãos se ficassem mais fria, ainda que obedeaça à primeira lei da termodinâmica. Assim, as mudanças na energia em um sistema fechado não definem a direção de um processo irreversível. Isso é definido por aquilo que chamaremos de "mudança na entropia" (ΔS) do sistema.

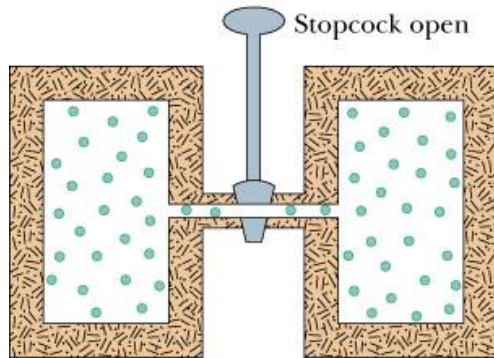
O postulado entropia afirma o seguinte:

Se um processo irreversível ocorre num sistema fechado, a entropia do sistema sempre aumenta, mas nunca diminui

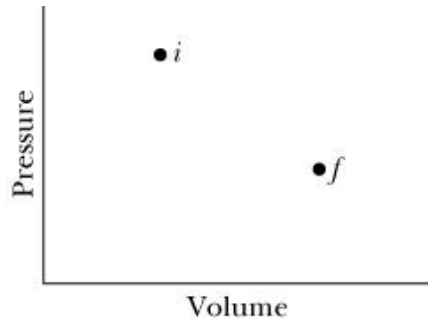
(20-2)



(a) Initial state i



(b) Final state f



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

Mudança na entropia

Considere a expansão livre de um gás mostrado na figura.

Os estados inicial e final (P_i, V_i) e (P_f, V_f) são mostrados no diagrama $P - V$ abaixo. Mesmo que o inicial e estados finais são bem definidos, não temos intermediário estados de equilíbrio que nos levam de (P_i, V_i) para (P_f, V_f) .

Durante a expansão livre a temperatura não muda

$$T_i = T_f$$

A fim de definir a mudança de entropia ΔS para um processo irreversível que nos leva a partir de um estado inicial i para um estado final f de um sistema f , usamos um processo reversível que liga os estados i e f .

Em seguida, calcular :

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

SI (J/K)

(20-3)

Exemplo 20-1

Suponha que 1,0 mol de nitrogênio esteja confinado no lado esquerdo do recipiente da Fig. 20-1a. A válvula é aberta e o volume do gás dobra. Qual é a variação de entropia do gás para esse processo irreversível? Trate o gás como sendo ideal.

Cálculos: De acordo com a Tabela 19-4, a energia Q adicionada ao gás na forma de calor quando ele se expande isotermicamente à temperatura T de um volume inicial V_i para um volume final V_f é

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

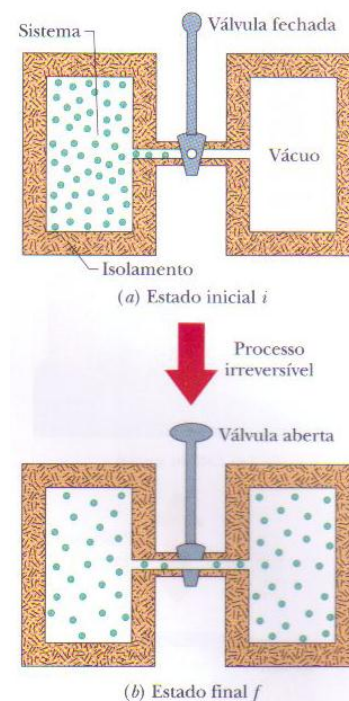
onde n é o número de mols de gás presentes. De acordo com a Eq. 20-2, a variação de entropia durante esse processo reversível é

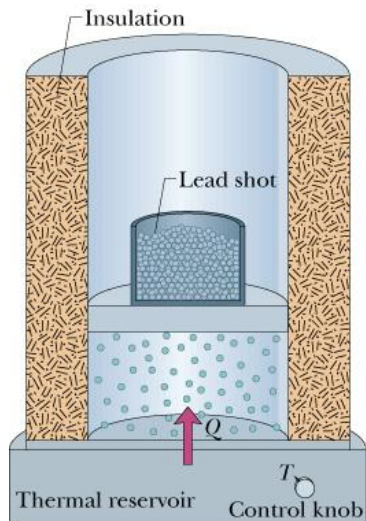
$$\Delta S_{\text{rev}} = \frac{Q}{T} = \frac{nRT \ln(V_f/V_i)}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Fazendo $n = 1,00$ mol e $V_f/V_i = 2$, obtemos

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{rev}} &= nR \ln \frac{V_f}{V_i} = (1,00 \text{ mol})(8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(\ln 2) \\ &= +5,76 \text{ J/K.} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{irrev}} = \Delta S_{\text{rev}} = +5,76 \text{ J/K.} \quad (\text{Resposta})$$

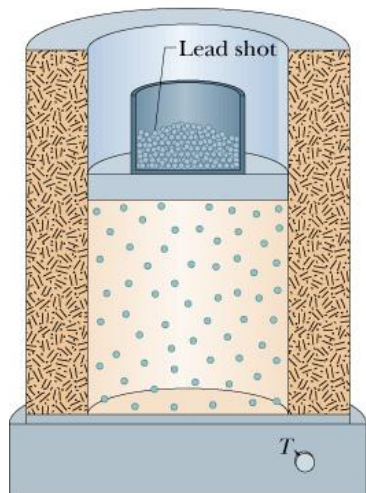




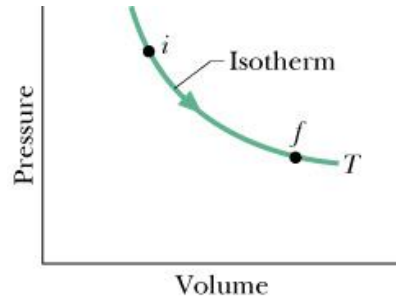
(a) Initial state i



Reversible
process



(b) Final state f



Na expansão livre do exemplo $T_i = T_f$

Nos, assim, substituir a expansão livre com um expansão isotermica que liga os estados (P_i, V_i) e (P_f, V_f) .

A partir da primeira lei da termodinâmica temos:

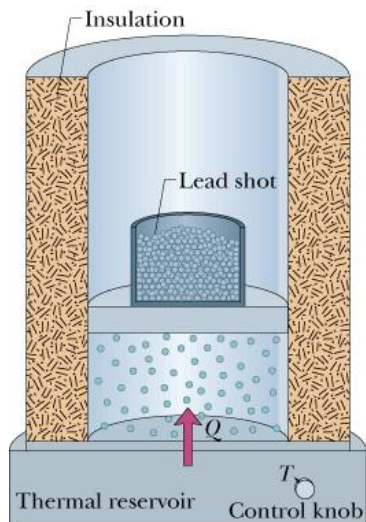
$$dE_{\text{int}} = dQ - dW \rightarrow dQ = dE_{\text{int}} + dW = nC_V dT + PdV \rightarrow$$

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

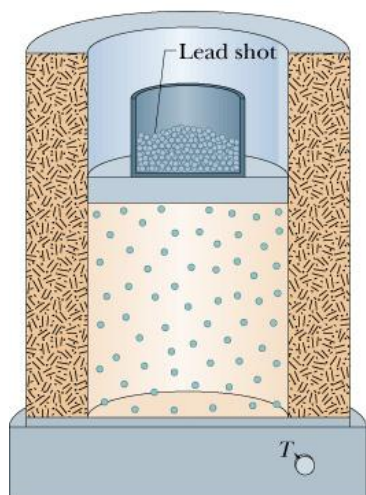
De lei do gás ideal, temos: $pV = nRT \rightarrow pdV = nR \frac{dV}{V}$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} + nC_V \int_i^f \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

A mudança na entropia depende apenas das propriedades dos estados iniciais e finais do sistema. Ela não depende de como o sistema muda do estado inicial para o final.

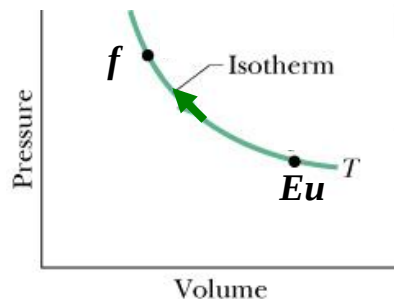


(a) Initial state i



(b) Final state f

$$\Delta S \geq 0$$



A segunda lei da termodinâmica
 Considere agora o reverso do processo isotérmico mostrado na página anterior. Neste caso, o gás irá devolver o calor Q para o reservatório, à temperatura T .

A mudança na entropia do gás $\Delta S_{gas} = -\frac{|Q|}{T}$

A mudança na entropia do reservatório $\Delta S_{res} = \frac{|Q|}{T}$

A mudança líquida de entropia do gás do reservatório num sistema fechado $\Delta S = \Delta S_{gas} + \Delta S_{res} = 0$

Em um processo que ocorre num sistema fechado a entropia do sistema deve aumentar para processos irreversíveis e permanecer constante de processos reversíveis. A entropia nunca diminui.

A segunda lei da termodinâmica pode ser escrita como $\Delta S \geq 0$

Força Associada à Entropia

primeira lei da termodinâmica

$$dE = dQ - dW$$

$$dS = dQ/T \text{ ou } dQ = T dS.$$

trabalho $dW = -F dx$

$$dE = T dS + F dx. \quad (20-6)$$

$$F = -T \frac{dS}{dx}. \quad (20-7)$$

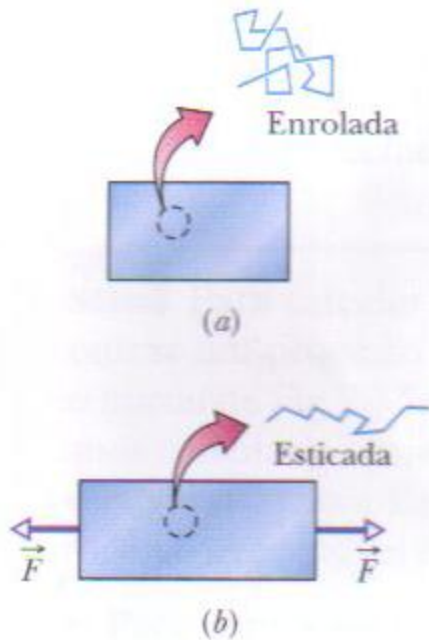


FIG. 20-7 Um pedaço de elástico (a) relaxado e (b) distendido, e uma cadeia polimérica do material (a) enrolada e (b) esticada.

Exemplo 20-3

A força de um elástico esticado é dada aproximadamente pela lei de Hooke da Eq. 7-21 ($F_x = -kx$), onde k é a *constante elástica*. Suponha que um elástico com $k = 50,0 \text{ N/m}$, à temperatura $T = 27^\circ\text{C}$, está com um alongamento de $x = 1,2 \text{ cm}$. Qual é a taxa de diminuição da entropia, dS/dx , para um pequeno alongamento adicional?

IDÉIA-CHAVE

De acordo com a Eq. 20-7 ($F = -T dS/dx$), a força exercida por um elástico esticado se deve à variação da entropia das moléculas.

Cálculo: De acordo com a Eq. 20-7, o módulo da força é dado por $T|dS/dx|$. De acordo com a Eq. 7-21, o módulo também é igual a $k|x|$. Assim,

$$T \left| \frac{dS}{dx} \right| = k|x|,$$

e, portanto,

$$\left| \frac{dS}{dx} \right| = \frac{k|x|}{T} = \frac{(50,0 \text{ N/m})(0,012 \text{ m})}{(273 \text{ K} + 27 \text{ K})}$$

$$= 2,0 \times 10^{-3} \text{ J/K} \cdot \text{m}$$

(Resposta)

Motores.

Uma máquina térmica é um dispositivo que extrai o calor a partir do seu ambiente e realiza trabalho. Cada motor tem uma substância de trabalho. Em uma máquina a vapor a substância de trabalho é a água. Em um motor de carro a substância de trabalho é uma mistura de gasolina.

Um motor opera em ciclo, que passa através de uma série de processos termodinâmicos e retorna uma e outra vez para cada estado inicial do ciclo.

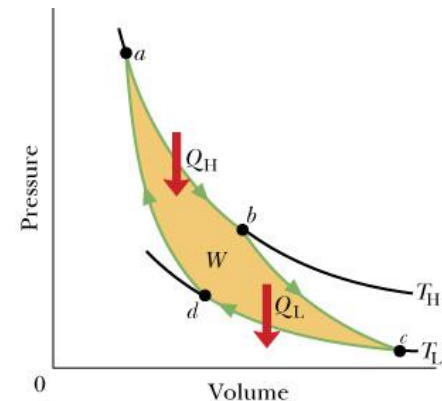
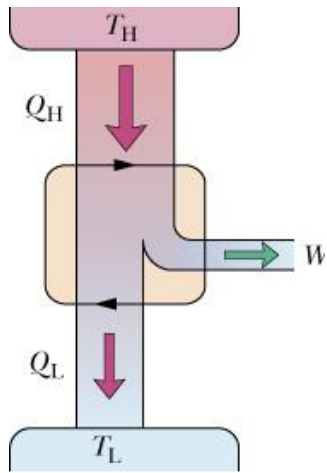
Motores Ideais

No que segue, vamos examinar "motores ideais" em que a substância de trabalho é um gás ideal.

Além disso, todos os processos são reversíveis e não há fricção ou turbulência.

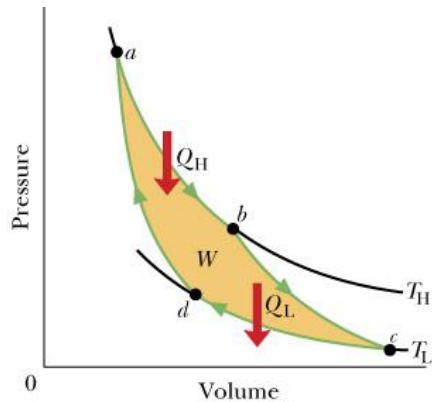
A máquina de Carnot

(20-6)



O motor de Carnot

Um motor ideal é o motor de Carnot. Ela opera entre dois reservatórios. Uma de temperatura mais elevada T_H e o outro na temperatura mais baixa T_L . O ciclo de motor Carnot é mostrado na diagrama V-P ao lado.



O motor começa no ponto a e sofre uma expansão isotérmica $a \rightarrow b$ à temperatura T_H . Durante este processo, absorve uma quantidade de calor Q_H à temperatura T_H a partir do reservatório de alta temperatura. O gás então sofre uma expansão adiabática $b \rightarrow c$ a sua temperatura cai para T_L . O gás é então compactado de isotermicamente $c \rightarrow d$. Durante este processo que proporciona uma quantidade de calor Q_L à temperatura T_L para a baixa temperatura reservatório. Finalmente, o gás passa por compressão adiabática $d \rightarrow a$ sua temperatura sobe de volta à T_H . Durante os processos ab e bc o gás faz trabalho positivo no seu ambiente. Durante os processos cd e da o ambiente faz trabalho sobre o gás. O trabalho líquido W no ciclo é igual para a área delimitada pela curva ABCDA

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Eficiência de uma máquina de Carnot

No diagrama T-S para a esquerda a temperatura é representada como função da entropia S durante um ciclo do motor de Carnot.

Os W de trabalho líquidos feito pelo motor pode ser determinada

a partir da primeira lei da termodinâmica: $\Delta E_{\text{int}} = Q - W = 0$

Uma vez que o substância de trabalho retorna ao estado original que não há uma mudança em sua energia interna.

Assim $W = Q = |Q_H| - |Q_L|$

A mudança na entropia $\Delta S = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L} = 0 \rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L}$

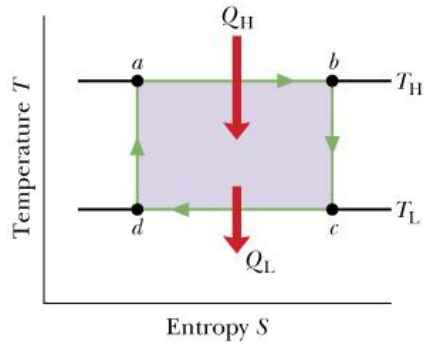
$$\rightarrow \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H} \quad (\text{eqs.1})$$

Desde $T_H > T_L \rightarrow |Q_H| > |Q_L|$ Mais energia e extraído a partir da temperatura elevada reservatorio do que entregue ao reservatorio de baixa temperatura. A eficiencia ε da

Máquina de Carnot é definida como: $\varepsilon = \frac{\text{energia que recebemos}}{\text{energia que pagamos}} = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|}$

$$= 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \quad \text{De eqs.1 temos: } \varepsilon = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

(20-8)

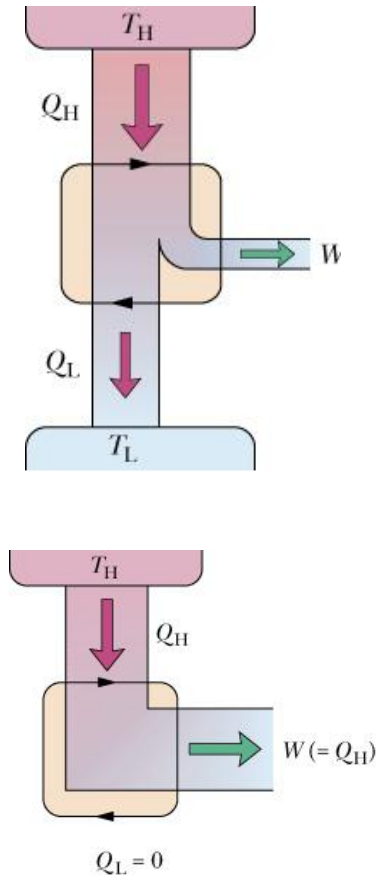


O motor perfeito

A eficiência do motor de Carnot é: $\varepsilon = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1$

Pode ser mostrado que nenhum mecanismo real pode ter uma eficiência maior do que a de uma operação do motor de Carnot entre os mesmos reservatórios. Melhoramentos na eficiência de um motor pode ser conseguido por minimizando $|Q_L|$. Um motor perfeito (ver figura abaixo)

teria $|Q_L| = 0$. Um motor desse tipo teria $\varepsilon = 1$. Infelizmente um motor perfeito pode ser obtido tanto por ter $T_L = 0$ ou $T_H = \infty$. Ambas as exigências são impossíveis de cumprir.



A segunda lei da termodinâmica pode ser declarado como segue:
N série de processos é possível, cujo único resultado é a transferência de calor a partir um reservatório térmico ea conversão completa de este calor para trabalhar

A Máquina de Stirling

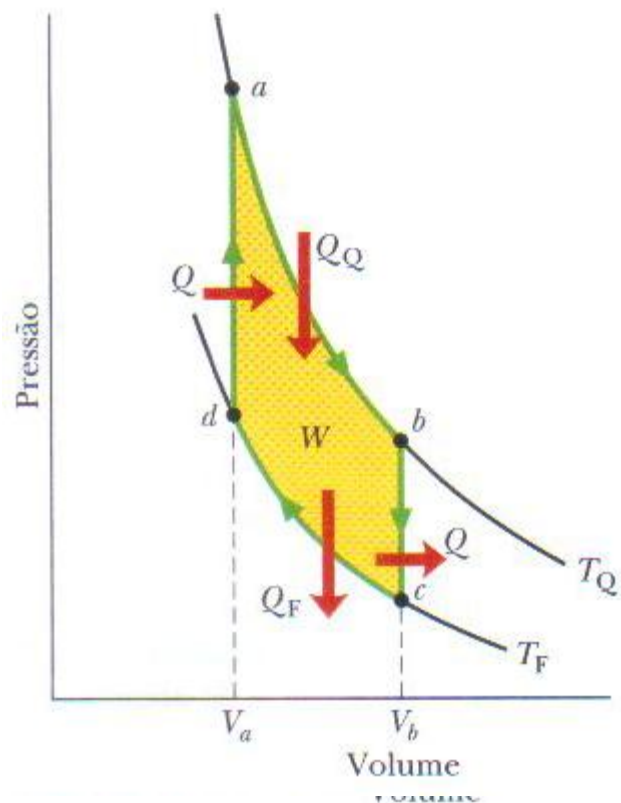
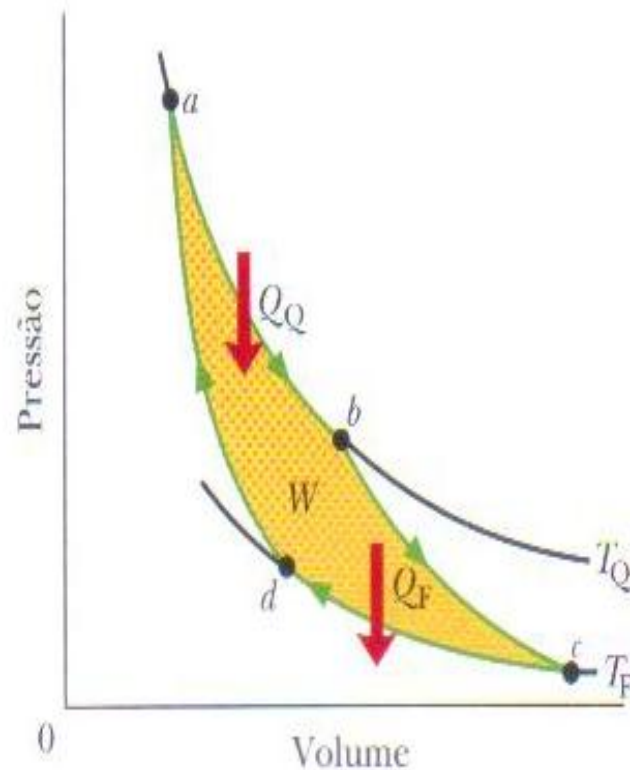
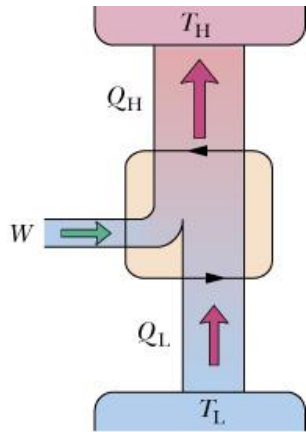


FIG. 20-13 Diagrama p - V da substância de trabalho de uma máquina de Stirling ideal, supondo, por conveniência, que a substância de trabalho seja um gás ideal.



A Máquina de Carnot



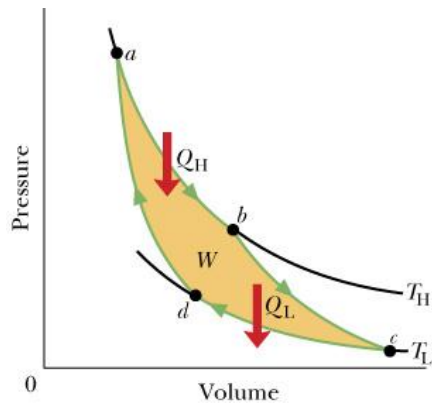
Frigoríficos

Um refrigerador é um motor que utiliza o trabalho para transferir calor a partir de um reservatório de baixa temperatura para uma reservatório de temperatura elevada

como o motor repete uma série de conjunto de processos termodinâmicos.

No refrigerador doméstico o trabalho é fornecido pelo compressor e transfere calor da área de armazenagem de alimentos reservatório de baixa temperatura para o ar circundante reservatório de alta temperatura. Em um aparelho de ar condicionado o reservatório de baixa temperatura é a sala que está sendo resfriado.

O reservatório alta temperatura é o ar exterior. Um ideal refrigerador é aquele em que todos os processos são reversíveis e nenhuma energia é perdida para a fricção ou turbulência. Uma geladeira de um tal é um motor de Carnot que opera na ordem inversa $a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$. Isto é conhecido como um refrigerador de Carnot



$$K = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

Eficiência de um refrigerador

O coeficiente de desempenho de um refrigerador é dada pela equação:

$$K = \frac{\text{Calor _que _se _deseja _transferir}}{\text{Trabalho _feito}} = \frac{|Q_L|}{|W|} = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}$$

Para um refrigerador de Carnot, temos: $\frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H}$

$$\rightarrow K = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

Um refrigerador perfeito seria um que não faz usar qualquer trabalho (ver figura inferior). Para tal motor

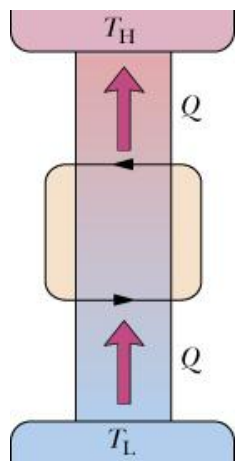
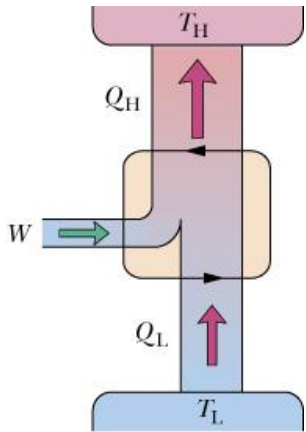
$$\Delta S = -\frac{Q}{T_L} + \frac{Q}{T_H} < 0 \text{ devido ao fato que } T_H > T_L \quad \text{Um perfeito}$$

refrigerador viola a segunda lei da termodinâmica e, assim, não existe.

Não é possível a existencia de uma serie de processos

cujo único resultado final é a transferência de calor a partir de um

reservatorio de baixa temperatura para um reservatório de alta temperatura.

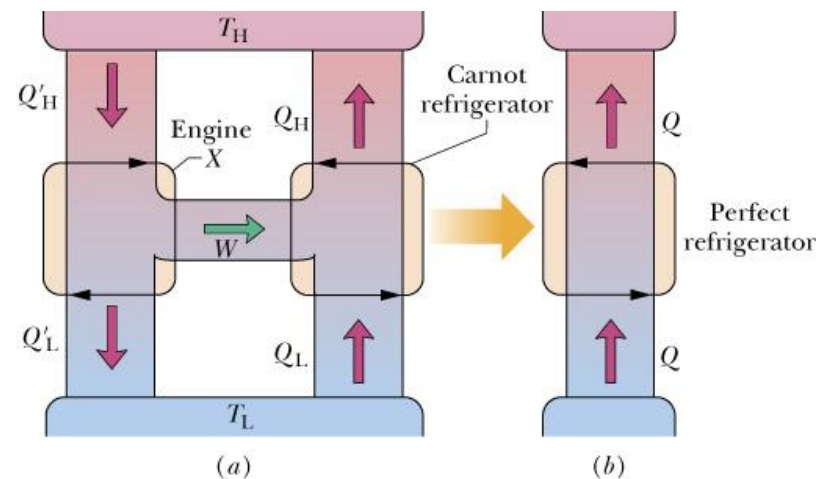


$$\varepsilon_X < \varepsilon_C$$

Eficiência de um motor real

Nesta seção, vamos provar que a eficiência ε_X de um motor real X não pode ser maior do que a eficiência de uma máquina de Carnot ε_C .

Vamos supor que para um momento que $\varepsilon_X > \varepsilon_C$



Nós podemos acoplar o motor X com um refrigerador de Carnot C como mostrado na figura. Ambos operam entre os mesmos reservatórios de alta temperatura e baixa. O motor fornece o trabalho necessário para operar o refrigerador de modo que nenhum trabalho está sendo utilizado pela combinação do motor frigorífico.

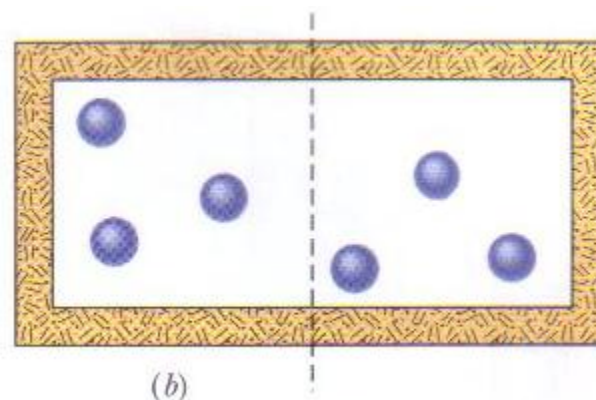
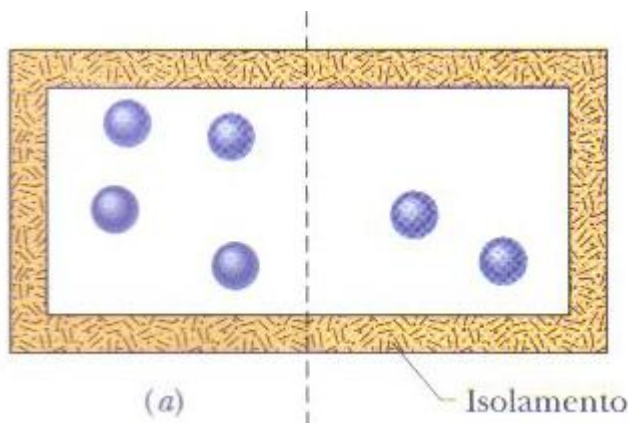
$$\varepsilon_X > \varepsilon_C \rightarrow \frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|} \rightarrow |Q_H| > |Q'_H|$$

$$\text{Desde } W = 0 \rightarrow |Q_H| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q'_L| \rightarrow |Q_H| - |Q'_H| = |Q_L| - |Q'_L| = Q$$

Em virtude de $|Q_H| > |Q'_H| \rightarrow Q > 0$ Assim, o resultado líquido do motor de geladeira combinação é para transferir calor Q a partir da temperatura baixa até à temperatura de alta reservatório e, portanto, é uma geladeira perfeita, que viola a segunda lei da termodinâmica. Assim $\varepsilon_X < \varepsilon_C$

(20-12)

Uma Visão Estatística da Entropia



Seis Moléculas em uma Caixa

Configuração			Multiplicidade W (número de microestados)	Cálculo de W (Eq. 20-20)	Entropia 10^{-23} J/K (Eq. 20-21)
Número	n_1	n_2			
I	6	0	1	$6!/(6! 0!) = 1$	0
II	5	1	6	$6!/(5! 1!) = 6$	2,47
III	4	2	15	$6!/(4! 2!) = 15$	3,74
IV	3	3	20	$6!/(3! 3!) = 20$	4,13
V	2	4	15	$6!/(2! 4!) = 15$	3,74
VI	1	5	6	$6!/(1! 5!) = 6$	2,47
VII	0	6	1	$6!/(0! 6!) = 1$	0
Total =			64		

1. O número total de arranjos possíveis é $6!=6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1=720$
2. Mas muitos destes são indistinguíveis de modo que não podemos enumerar qual a ordem das moléculas nele. Assim, precisamos calcular quais são os arranjos diferentes que no caso de duas caixas é dada pela combinação ou multiplicidade

de configuração:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

3. Estes são os microestados de um sistema;
4. Noi caso da configuração III na tabela 20-1 temos:

$$W_{\text{III}} = \frac{6!}{4!2!} = \frac{720}{24 \times 2} = 15.$$

A hipótese fundamental da mecânica estatística é a seguinte:

➡ Todos os microestados são igualmente prováveis.

Exemplo 20-6

Suponha que existam 100 moléculas indistinguíveis na caixa da Fig. 20-17. Quantos microestados possui a configuração $n_1 = 50$ e $n_2 = 50$, e quantos estados possui a configuração $n_1 = 100$ e $n_2 = 0$? Interprete os resultados em termos das probabilidades relativas das duas configurações.

Para a configuração (50, 50)

$$\begin{aligned} W &= \frac{N!}{n_1! n_2!} = \frac{100!}{50!50!} \\ &= \frac{9,33 \times 10^{157}}{(3,04 \times 10^{64})(3,04 \times 10^{64})} \\ &= 1,01 \times 10^{29}. \end{aligned} \quad (\text{Resposta})$$

Para a configuração (100, 0), temos:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2!} = \frac{100!}{100! 0!} = \frac{1}{0!} = \frac{1}{1} = 1 \quad (\text{Resposta})$$

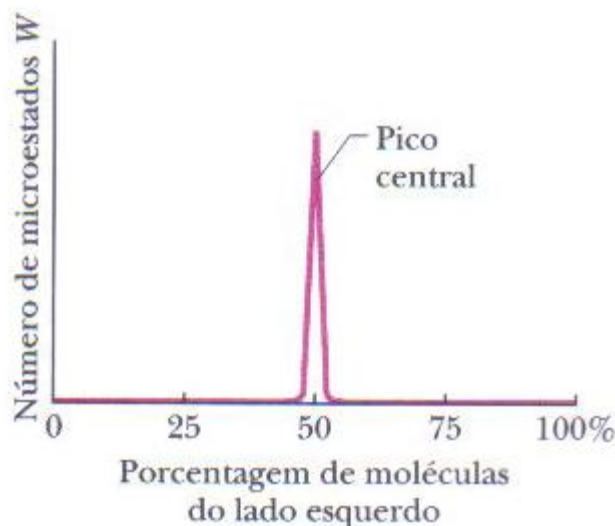


FIG. 20-18 Gráfico do número de microestados em função da porcentagem de moléculas do lado esquerdo da caixa, para um número *grande* de moléculas. Praticamente todos os microestados correspondem a um número aproximadamente igual de moléculas nos dois lados da caixa; esses microestados formam o *pico central* do gráfico. Para $N \approx 10^{22}$, o pico central é tão estreito que não pode ser desenhado no gráfico.

Probabilidade e Entropia

Em 1877, o físico austríaco Ludwig Boltzmann encontrou uma relação entre a entropia S

$$S = k \ln W \quad (20-21)$$

Problemas na calculadora para W para $n > 100$.

Aproximação de Stirling

$$\ln N! \approx N(\ln N) - N \quad (20-22)$$

O Stirling dessa aproximação foi um matemático inglês e não Robert Stirling da máquina de Stirling.

Exemplo 20-7

No Exemplo 20-1 mostramos que quando n mols de um gás ideal passam a ocupar o dobro do volume em uma expansão livre o aumento de entropia do estado inicial i para o estado final f é $S_f - S_i = nR \ln 2$. Mostre que este resultado está correto usando os métodos da mecânica estatística.

$$W_i = \frac{N!}{N!0!} = 1, \quad W_f = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$$

$$S_i = k \ln W_i = k \ln 1 = 0$$

$$S_f = k \ln W_f = k \ln(N!) - 2k \ln[(N/2)!]. \quad (20-23)$$

Para chegar à Eq. 20-23, usamos a relação

$$\ln \frac{a}{b^2} = \ln a - 2 \ln b.$$

De acordo com a aproximação de Stirling (Eq. 20-22), temos:

$$\begin{aligned} S_f &= k \ln(N!) - 2k \ln[(N/2)!] \\ &= k[N(\ln N) - N] - 2k[(N/2) \ln(N/2) - (N/2)] \\ &= k[N(\ln N) - N - N \ln(N/2) + N] \\ &= k[N(\ln N) - N(\ln N - \ln 2)] = Nk \ln 2. \end{aligned} \quad (20-24)$$

De acordo com a Eq. 19-8, podemos substituir Nk por nR , onde R é a constante universal dos gases. Nesse caso, a Eq. 20-24 se torna

$$S_f = nR \ln 2.$$

A variação na entropia do estado inicial para o estado final é, portanto,

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= nR \ln 2 - 0 \\ &= nR \ln 2, \end{aligned} \quad (\text{Resposta})$$