

# A Segunda Lei

- C.P.Snow em “The Two Cultures”:
  - “Não conhecer a segunda lei da termodinâmica é equivalente a nunca ter lido uma obra de Shakespeare”.
- P. Atkins em “Four Laws that Drive the Universe”: “nenhuma outra lei científica contribuiu mais para a libertação do espírito humano do que a segunda lei.”

# Entropia e Segunda Lei

- Existe uma função de estado termodinâmico com as seguintes propriedades:
  - Em qualquer transformação reversível,  $dS = dq_{\text{rev}}/T$ ;
  - Em processos espontâneos (naturais),  $dS > dq_{\text{rev}}/T$
  - Em um sistema isolado:
    - $dS > 0$  em qualquer transformação espontânea;
    - $dS = 0$  quando o sistema se acha em equilíbrio;
    - No equilíbrio, o valor de  $S$  é máximo.
- Essa função é chamada de entropia,  $S$ .

# Validade da Segunda Lei

- A existência de S foi percebida através da análise de uma máquina térmica funcionando em quatro tempos, feita por Sadi Carnot.
  - O nome foi criado por Clausius
- A Segunda Lei foi enunciada por vários autores, de maneiras diferentes mas convergentes.
  - Foi aplicada à análise de vários sistemas, em vários contextos: geração de energia, eficiência de máquinas, reações químicas, astronomia, cosmologia, nanotecnologia.
- Nunca (até agora) foi desmentida. Por essa razão, Callen, Guggenheim e outros autores propuseram que ela fosse introduzida como um *postulado*, dando à Termodinâmica um caráter de *ciência exata*.

# Mais recentemente, em outros contextos

- Teoria da Informação e Informática
  - Na Teoria da Informação, a entropia (“de Shannon”, 1948) quantifica a informação contida em uma mensagem, em unidades de *bits* (por exemplo).
  - “...nos processos onde há perda de informação, há uma situação análoga aos processos que ganham entropia.”
    - <http://dici.ibict.br/archive/00000141/01/Ci%5B1%5D.Inf-2004-577.pdf>
  - **Informar**: dar forma, pôr em forma ou aparência, criar, mas, também, representar, apresentar, criar, uma idéia ou noção, algo que é colocado em forma, em ordem.
  - “...**informação é o que é capaz de transformar estrutura**”.
- Linguística
  - “...a sintaxe é representada por um conjunto de restrições sobre as sequências admissíveis de símbolos e a prosódia é representada por um potencial termodinâmico (Galves e outros)
    - <http://milenioimpa.br/pt/2004/relmodelcomp-pt.pdf>

# Carnot e as máquinas térmicas

- A eficiência teórica (sem perdas por atrito) de uma máquina térmica independe das substâncias usadas, mas depende das temperaturas da fonte e do dreno de calor.

$$\text{Eficiência} = 1 - (T_{\text{dreno}} / T_{\text{fonte}})$$

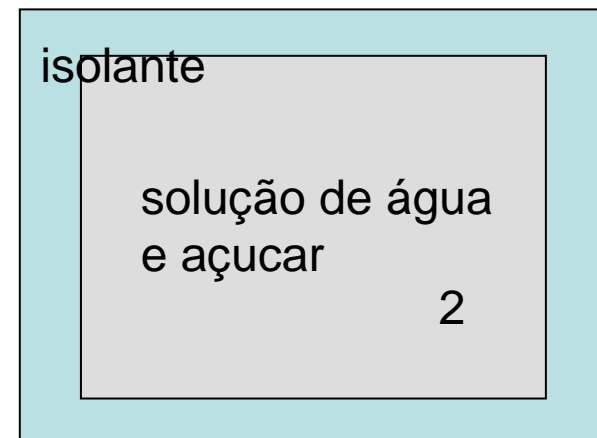
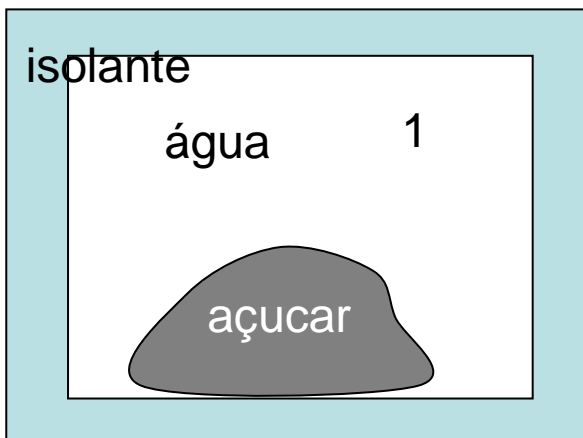
- Exemplo: uma usina geradora de energia elétrica alimenta suas turbinas com vapor superaquecido a 300°C e dissipa calor no ambiente a 20°C. Sua eficiência é 46%.
- Uma consequência prática: o uso de caldeiras de alta pressão, nas usinas de açúcar e álcool do estado de São Paulo, criou a possibilidade de se gerar energia elétrica a partir dos excedentes de bagaço de cana. Essa é hoje uma realidade.

# Kelvin e Clausius

- Kelvin: Não é possível tomar calor de uma fonte quente e convertê-lo completamente em trabalho.
- Clausius: Calor não passa de um corpo frio a outro mais quente, sem que ocorra ao mesmo tempo uma mudança, em algum outro lugar.
  - calor migra **espontaneamente** de um objeto quente para outro frio, mas não no sentido contrário.
- Ambas afirmações são sumários de muitas observações, leis da Natureza.
  - Uma afirmação só é verdadeira se a outra for também. São **equivalentes**.

# Espontaneidade e equilíbrio

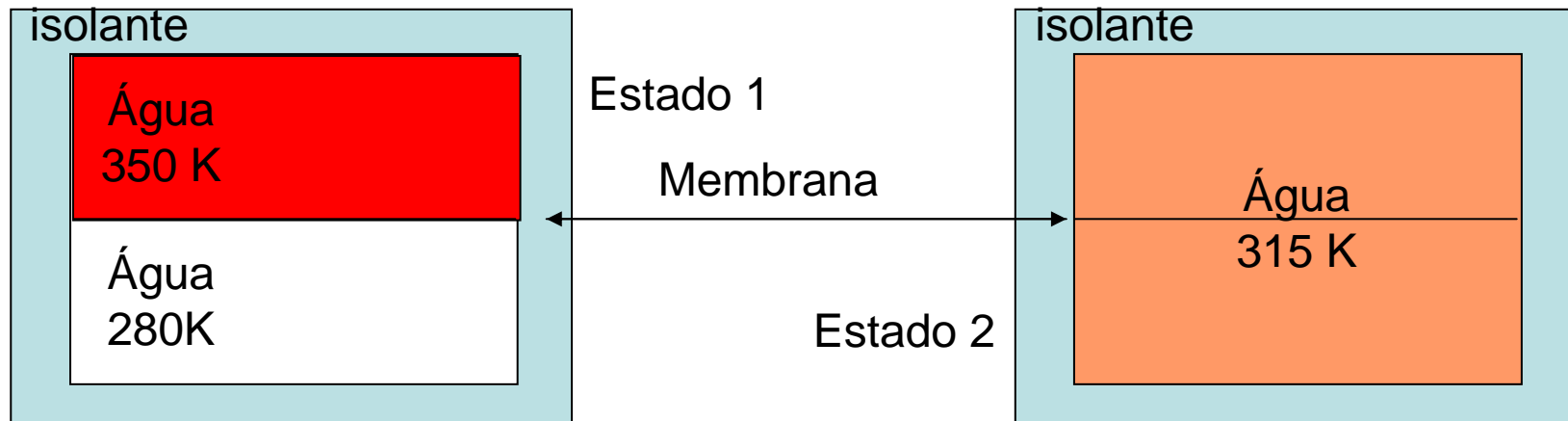
- No seguinte sistema isolado:



- ...em qual sentido a transformação é espontânea?
- A entropia do sistema no estado 1 é maior ou menor que no estado 2?

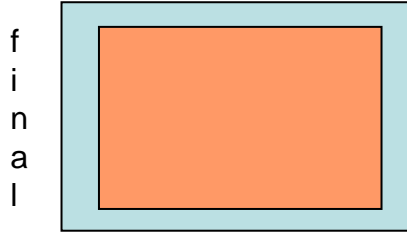
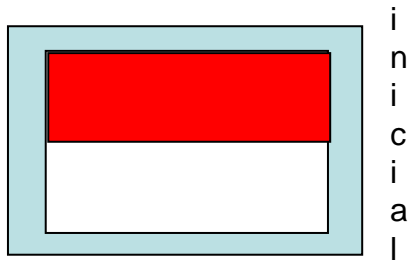
# Espontaneidade e equilíbrio

- Em um sistema isolado
  - No seguinte sistema:



- ...em qual sentido a transformação é espontânea?
- A entropia do sistema no estado 1 é maior ou menor que no estado 2?

# Cálculo da Variação de Entropia



Como muda a entropia quando um mol de um gas ideal muda de temperatura, **reversivelmente**?

$$\frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_v}{T} dT = C_v d(\ln T)$$

$$\int_{T_{\text{inicial}}}^{T_{\text{final}}} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_{\text{inicial}}}^{T_{\text{final}}} C_v d(\ln T) = C_v \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}}$$

Aplicando  $\Delta S = C_v \ln (T_{\text{final}}/T_{\text{inicial}})$ , resulta:

$$\Delta S = C_v (\ln (315/280) + \ln(315/350)) = C_v (0.1178-0.1054)>0$$

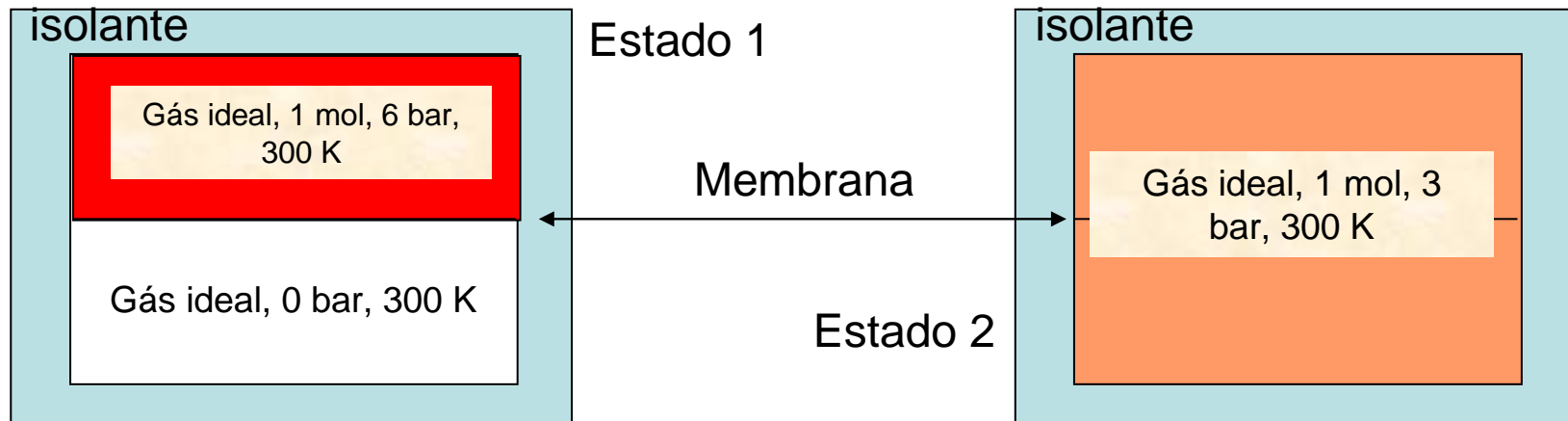
aumento

diminuição

**aumento**

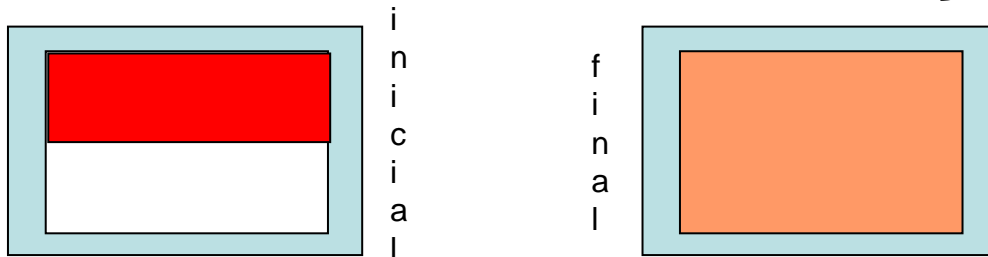
# Espontaneidade e equilíbrio

- Em um sistema isolado
  - No seguinte sistema:



- ...em qual sentido a transformação é espontânea?
- A entropia do sistema no estado 1 é maior ou menor que no estado 2?

# Cálculo da Variação de Entropia



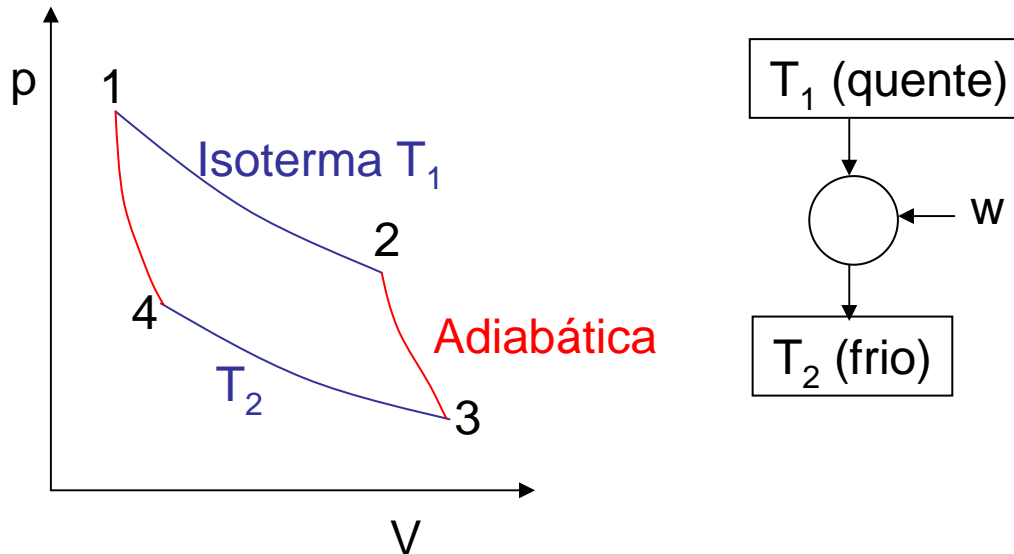
Como muda a entropia quando um mol de um gas ideal muda de volume, isotermicamente e reversivelmente?

$$\frac{dq_{rev}}{T} = -\frac{dw_{rev}}{T} = \frac{RT}{V} dV = R d(\ln V)$$
$$\int_{inicial}^{final} \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{V_{inicial}}^{V_{final}} R d(\ln V) = R \ln \frac{V_{final}}{V_{inicial}}$$

Aplicando  $\Delta S = R \ln V_{final}/V_{inicial}$ , resulta:

$$\Delta S = R (\ln (2) = R (0,69) > 0$$

# Ciclo de Carnot



1→2	expansão isotérmica a $T_1$	$\Delta U = q_1 + w_1$
2→3	expansão adiabática ( $q=0$ )	$\Delta U = w_1'$
3→4	compressão isotérmica a $T_2$	$\Delta U = q_2 + w_2$
4→1	compressão adiabática ( $q=0$ )	$\Delta U = w_2'$

Eficiência = (trabalho fornecido ao ambiente) / (calor recebido de  $T_1$ ) =

$$= -(w_1 + w_1' + w_2 + w_2') / q_1$$

Segundo a 1ª Lei:  $-(w_1 + w_1' + w_2 + w_2') = q_1 + q_2$  Eficiência =  $\varepsilon = (q_1 + q_2) / q_1 = 1 + (q_2 / q_1)$

Como  $q_2 < 0$ ,  $\varepsilon < 1$ .

1→2	$\Delta U=0$	$q_1=-w_1$	$w_1=-RT_1.\ln (V_2/V_1)$
2→3	Rev. adiabático $(T_2/T_1)=(V_2/V_3)^{\gamma-1}$	$q=0$	$w_1'=C_v(T_2-T_1)$
3→4	$\Delta U=0$	$q_2=-w_2$	$w_2=-RT_2.\ln (V_4/V_3)$
4→1	Rev. adiabático $(T_1/T_2)=(V_4/V_1)^{\gamma-1}$	$q=0$	$w_2'=C_v(T_1-T_2)$
Soma	$\Delta U=0$		

$$q_2/q_1 = [T_2 \ln (V_4/V_3)] / [T_1 \ln (V_2/V_1)] ;$$

$$(T_2/T_1)=(V_2/V_3)^{\gamma-1} = (V_1/V_4)^{\gamma-1}$$

$$\text{Portanto: } q_2/q_1 = - (T_2/T_1) \quad \text{e} \quad q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0$$

### Motor térmico

$$q_1 > 0 \quad w < 0 \quad T_2 < T_1$$

Trabalho realizado:

$$-w = \varepsilon \cdot q_1 = [(T_1 - T_2)/T_1] q_1$$

A eficiência é máxima  
quando  $T_2 = 0 \text{ K}$

### Refrigerador

$$q_2 > 0 \quad w > 0 \quad T_2 < T_1$$

Trabalho consumido:

$$w = [(T_2 - T_1)/T_1] q_1$$

$$w = [(T_1 - T_2)/T_2] q_2$$

A eficiência é nula quando  
 $T_2 = 0 \text{ K}$

Significa que o zero absoluto é  
inatingível, usando ciclos de  
refrigeração.

# Testes

- Defina entropia.
- Nas seguintes transformações,  $\Delta S$  é positivo, negativo ou nulo? Responda a) usando argumentos termodinâmicos; b) usando argumentos baseados na quantidade de informação necessária para descrever o sistema, antes ou depois da transformação; c) usando noções de ordem e desordem.
  - Fusão do gelo formando água, a 0°C.
  - Expansão isotérmica reversível de um gás, dobrando o seu volume.
  - Condensação de vapor de água, a 100°C (1 bar).
  - tolueno (1 bar, 300 K)+ xileno(1 bar, 300 K) =  
= solução equimolar de tolueno e xileno (1 bar, 300 K).
  - Precipitação de NaCl, a partir de uma salmoura supersaturada.
- Monte uma planilha que represente todos os cálculos necessários para descrever o ciclo de Carnot. Use essa planilha para analisar o que acontece quando se muda a temperatura ou pressão de algum dos estados.