

# CAPÍTULO 5

## A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA BALANÇO DE ENTROPIA

Introdução

TERMODINÂMICA I  
PROF. Pires

A experiência mostra que muitos eventos só podem acontecer espontaneamente em um único sentido:

- Quando misturo café com açúcar, não desmisturo mais;
- Um livro cai da mesa no chão, mas nunca pula do chão para a mesa;
- Um copo de água quente em uma panela de água fria produz água morna. Você não consegue mais tirar um copo de água quente de dentro da água morna;
- Um prato cai e se quebra. Você já viu seus pedaços se reagruparem e reconstituir-se?
- Alguns velhos vivem sonhando em recuperar sua juventude, especialmente quando vêem jovens senhoritas, mas...
- Um avião numa pista de pouso é atingido por um forte ciclone que simplesmente o despedeça, não acharíamos isso algo espantoso, uma vez que, é uma coisa extremamente razoável de se crer. Mas se eu dissesse que logo após esse furacão veio um outro mais forte que remontou todo o avião, com certeza ninguém cairia nessa.

- A Termodinâmica tem os seus interesses voltados para as transformações de energia. As leis da termodinâmica descrevem os limites nos quais observa-se a ocorrência dessas transformações.
- A primeira lei reflete a observação de que a energia é conservada, mas não impõe restrições no que diz respeito ao **sentido do processo**.
- Entretanto, todos os experimentos indicam a existência de tal restrição, cujo enunciado conciso constitui a **SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA**.

# A Segunda Lei pode ser enunciada de várias formas:

- Geral: o tempo segue em um só sentido, alguns eventos têm uma ordem em seus acontecimentos. De forma mais descontraída, podemos dizer que “a segunda lei é a seta do tempo”. Ex.: quando você assiste a um filme só pode dizer se ele está sendo rodado para frente ou para trás quando vê alguma instância da segunda lei.

Quando você solta um ovo no chão, esse que tinha uma estrutura organizada se quebra, aumentando a desordem nele. Isso me parece uma cena normal e cotidiana, afinal quem nunca deixou um ovo cair no chão e sujar toda a casa? Mas será que podemos encontrar uma cena invertida, como aquela em que rebobinamos uma fita de VHS ou um DVD, ou seja, será que veremos aquele ovo quebrado no chão voltar a se juntar e compor um ovo como o era antes? Impossível? Talvez alguém ache que não, mas certamente é algo altamente improvável, e quando falo altamente improvável é um evento que simplesmente não veríamos acontecer.

- Geral:

todo sistema deixado por si só (isolado) muda rápida ou lentamente e, eventualmente, atinge um estado de repouso (equilíbrio); em outras palavras, em um sistema isolado, as coisas acontecem em um único sentido.

- Para fluxo de calor:

não é possível estabelecer um processo no qual o único resultado é transferir calor de um objeto mais frio para um mais quente. Em outras palavras, o calor segue o caminho das temperaturas decrescentes.

- Para calor e trabalho:

não existe máquina capaz de ter como único efeito a transformação de calor integralmente em trabalho, sem causar mudanças em outro corpo.

- Para medidas qualitativas:

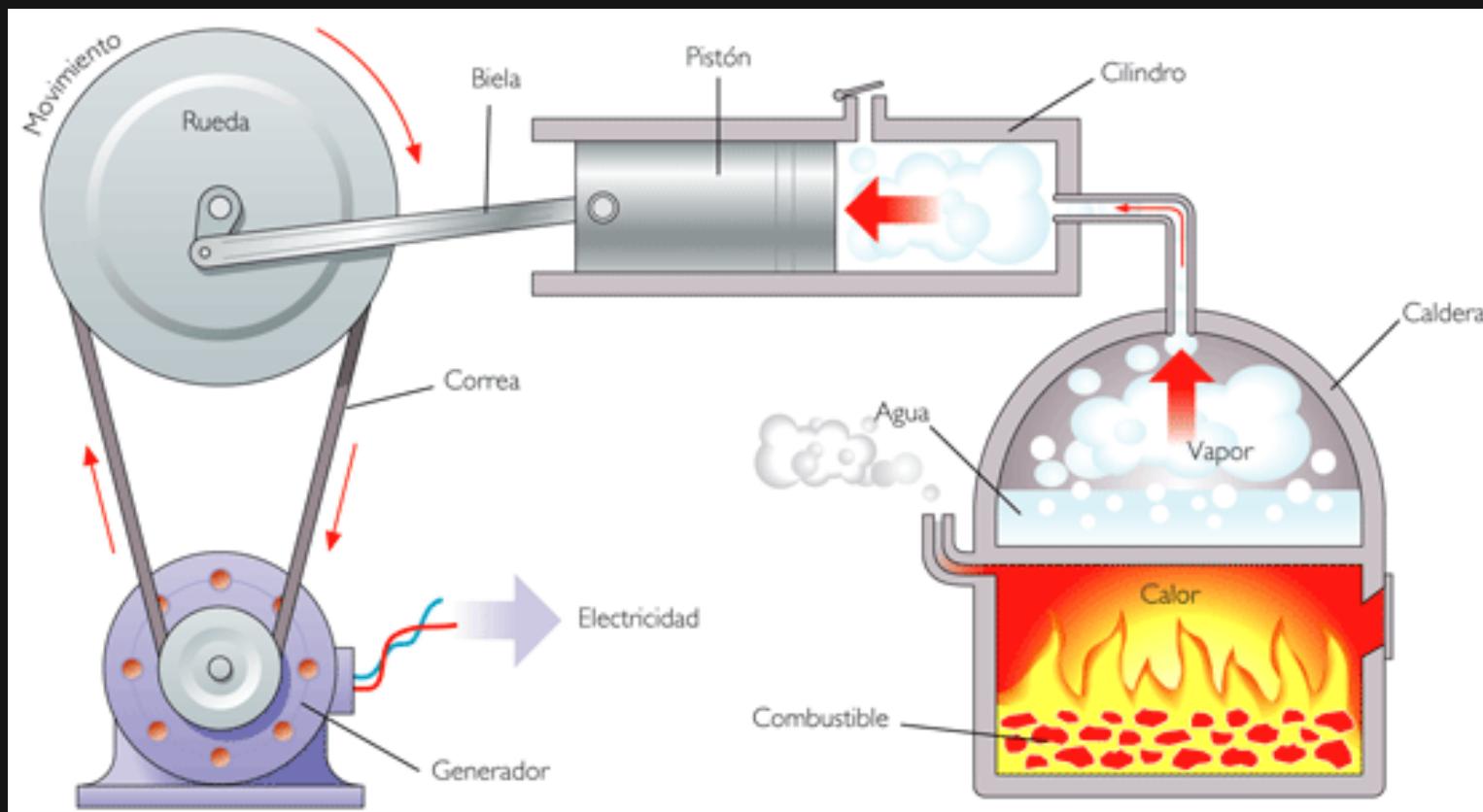
Um sistema muda de si mesmo de um estado mais ordenado para um mais desordenado;

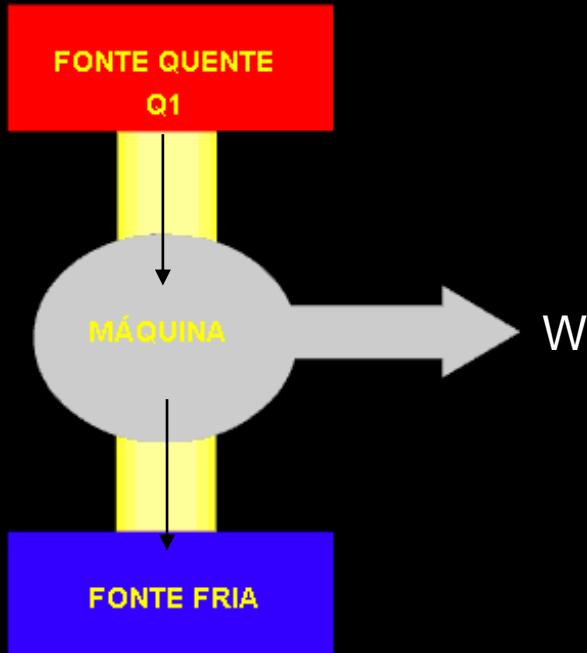
# Enunciados da Segunda Lei

- Nenhum equipamento pode operar de tal forma que o seu único efeito (sobre o sistema e vizinhança) seja a conversão completa do calor absorvido por um sistema em trabalho realizado pelo sistema;
- É impossível, através de um processo cíclico, converter completamente o calor absorvido por um sistema em trabalho realizado pelo sistema.
- Nenhum processo que consiste unicamente na transferência de calor de um nível de temperatura para um nível de temperatura superior é possível

# MÁQUINAS TÉRMICAS

- Um problema de grande preocupação para os cientistas e engenheiros desde o final do século 18 tem sido o desenvolvimento de máquinas para realizar a transformação reversível, a conversão de calor (a partir da combustão de madeira, carvão, óleo e outros combustíveis) em energia mecânica ou trabalho.
- Embora calor e trabalho sejam equivalentes no sentido que ambos são formas de energia, existe uma distinção real entre calor e trabalho visto que trabalho ou energia mecânica podem ser totalmente convertidos em calor de forma espontânea, mas energia térmica pode, com algum esforço, ser convertida apenas parcialmente em energia mecânica.





$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

Eficiência da máquina térmica = fração de calor fornecido que é convertido em trabalho

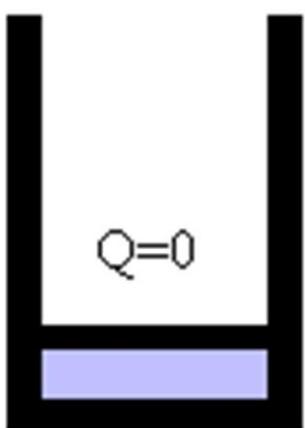
$$\eta = \left( \frac{\text{trabalho obtido}}{\text{calor fornecido}} \right) = \frac{W^{\text{rev}}}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

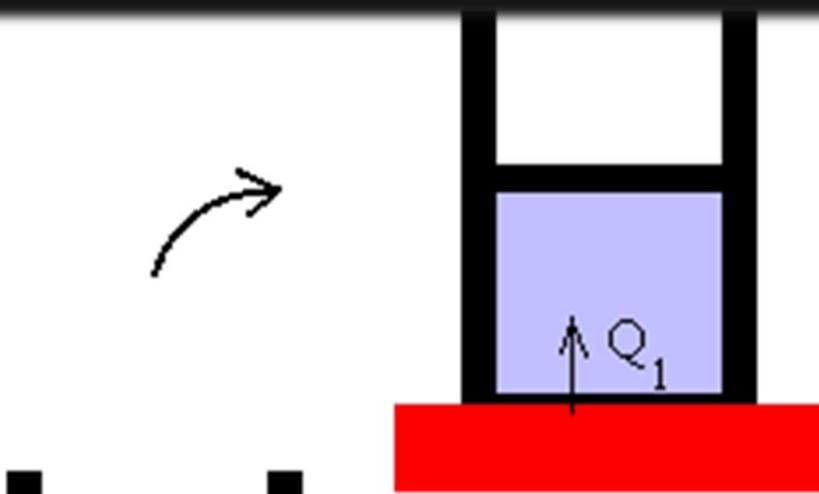
- É impossível construir uma máquina tal que  $Q_c=0$  e, portanto, com eficiência igual a 100%

*1824: Ciclo de Carnot – idealização de uma máquina operando de forma completamente reversível*

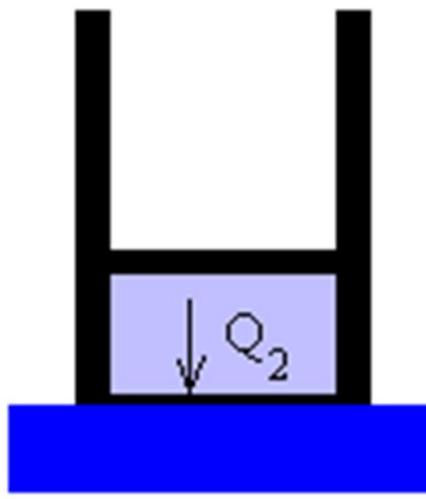
*Na máquina de Carnot tem-se um fluido contido dentro de um dispositivo cilindro-pistão, na ausência de forças de atrito. O trabalho é extraído desta máquina pelo movimento do pistão.*



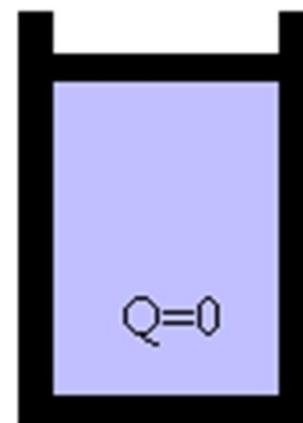
comprensión  
adiabática



expansión  $T_1$   
isotérmica



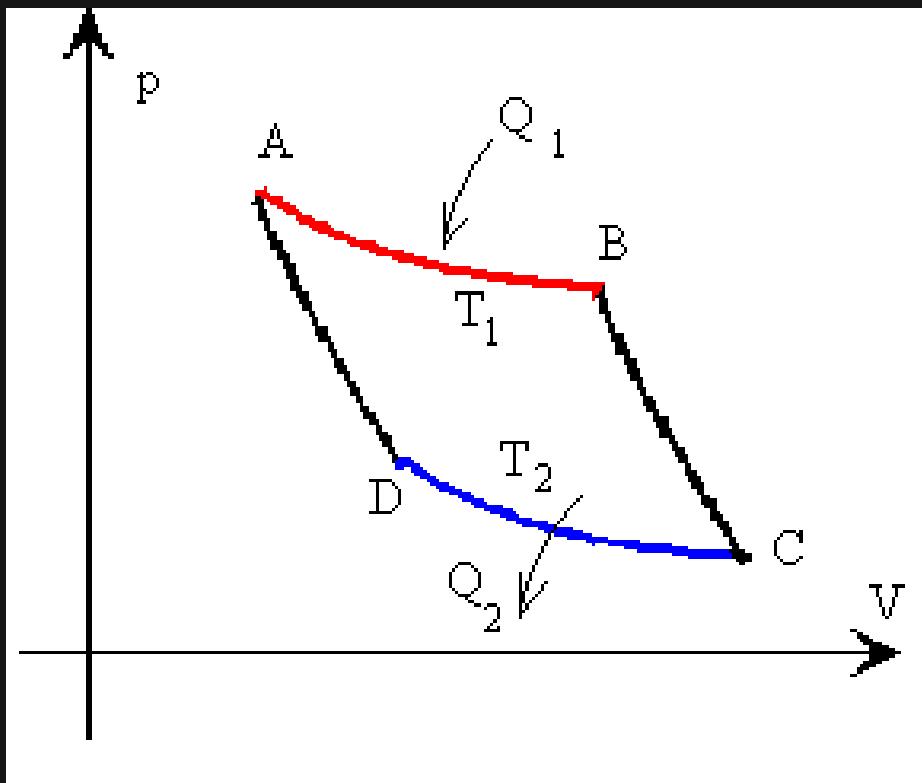
comprensión  $T_2$   
isotérmica



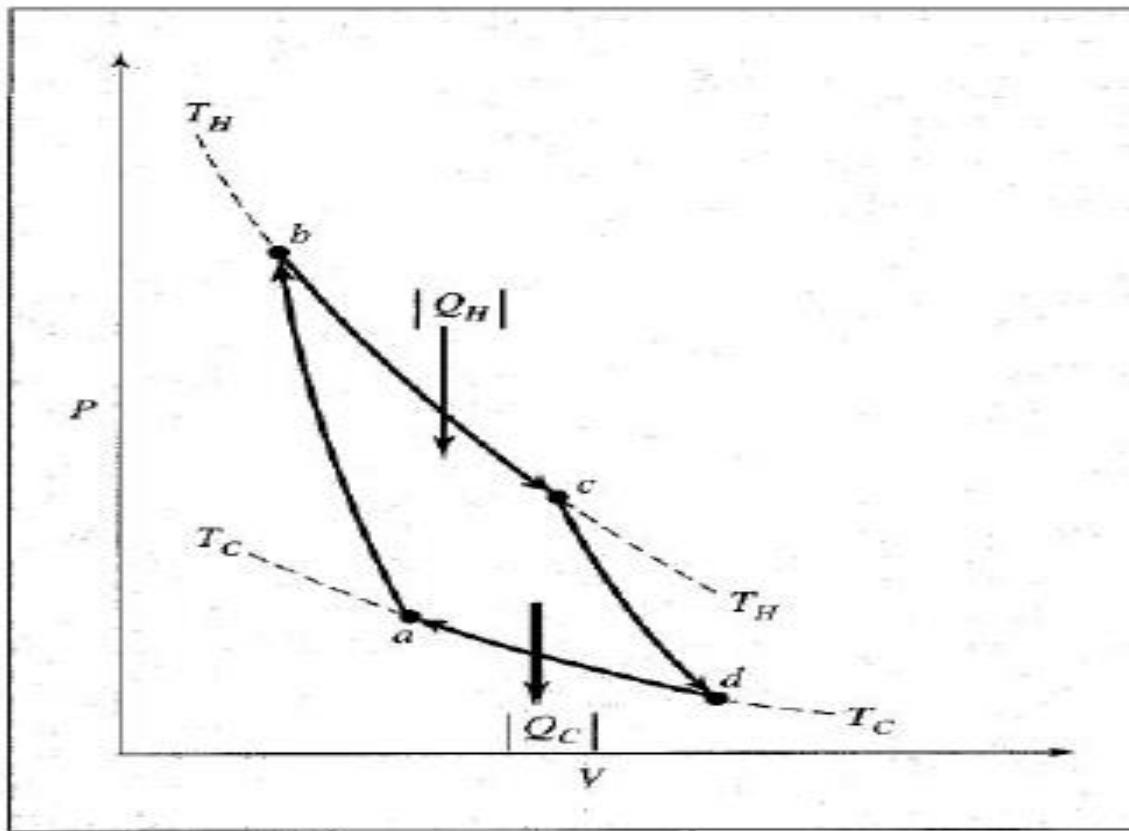
expansión  
adiabática

Visto que o trabalho fornecido ou produzido em cada passo do ciclo de Carnot é expresso na forma

$$-\int PdV$$



então, a área interna do diagrama PV é igual ao trabalho total fornecido para as vizinhanças pela máquina de Carnot em um ciclo completo.



**Figure 5.3** P V diagram showing Carnot cycle for an ideal gas

- $a \rightarrow b$  Adiabatic compression until the temperature rises from  $T_C$  to  $T_H$ .
- $b \rightarrow c$  Isothermal expansion to arbitrary point  $c$  with absorption of heat  $|Q_H|$ .
- $c \rightarrow d$  Adiabatic expansion until the temperature decreases to  $T_C$ .
- $d \rightarrow a$  Isothermal compression to the initial state with rejection of heat  $|Q_C|$ .

# PARA UM GÁS IDEAL:

Para as etapas isotérmicas:

$$|Q_H| = RT_H \ln \frac{V_c}{V_b} \quad \text{and} \quad |Q_C| = RT_C \ln \frac{V_d}{V_a}$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \frac{\ln(V_c/V_b)}{\ln(V_d/V_a)}$$

Para as etapas adiabáticas:

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_a}{V_b} \quad \text{and} \quad \int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c} \quad \text{or} \quad \ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a}$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

(5.8)

**Exemplo 5.1:** Uma planta gera potência, com capacidade nominal de 800.000 kW, produz vapor d'água a 585 K e descarrega calor para um rio a 295 K. Se a eficiência térmica da planta é 70% do valor máximo possível, que quantidade de calor é descarregada para o rio na operação com capacidade nominal?

- Para completar a descrição termodinâmica de sistemas puros é necessário desenvolver um balanço adicional para uma nova variável de estado e incorporar na descrição do processo sua característica unidirecional → todos os processos naturais ocorrem no sentido de alcançar o equilíbrio.
- Entropia - um novo conceito: “Todos os processos espontâneos que ocorrem em um sistema isolado resultam na evolução do sistema para um estado de equilíbrio”. Agora nos resta quantificar esta observação qualitativa.

## Definição:

A entropia (denotada pelo símbolo S) é uma função de estado.

- Em um sistema no qual há fluxos de calor e de trabalho através das fronteiras do sistema, os fluxos de calor, mas não os fluxos de trabalho, provocam uma mudança na entropia do sistema.
- Esta taxa de mudança de entropia é  $Q/T$ , onde T é a temperatura termodinâmica absoluta do sistema no ponto de fluxo de calor.
- Se, além disso, houver fluxos de massa através das fronteiras do sistema, a entropia total do sistema também irá mudar devido a este fluxo convectivo. Isto é, cada elemento de massa entrando ou saindo do sistema carrega consigo sua entropia (assim como energia interna, entalpia, etc).

# Balanço de entropia ou segunda lei da termodinâmica:

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Definição de Entropia

Para um gás ideal:

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_o}^T \frac{Cp^{GI}}{R} \frac{dT}{T} - \ln \frac{P}{P_o}$$

Num sistema aberto:

$$\dot{\Delta(Sm)}_{ce} + \frac{d(mS)_{vc}}{dt} - \sum_J \frac{\dot{Q}_J}{T_J} = \dot{S}_G \geq 0$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} \geq 0$$

**Para calcular a variação de entropia num processo irreversível:** Toma-se uma seqüência de processos reversíveis, arbitrariamente escolhidos, que causem a mesma variação de entropia do processo irreversível.

**Num processo irreversível** a variação de entropia TOTAL é sempre positiva.

**Num processo completamente reversível** a variação de entropia TOTAL é sempre igual a ZERO.

Para algumas substâncias calcula-se a variação de entropia por meio de valores tabelados. No livro SVN têm-se estes valores tabelados para a água como vapor saturado e superaquecido (Tabelas Apêndice F).

**Terceira LEI DA TERMODINÂMICA:** Todas as substâncias cristalinas perfeitas têm entropia absoluta igual a ZERO no zero absoluto.

# Exercício

Uma máquina térmica ideal absorve 1000 Btu a 500°F, realiza um trabalho e rejeita calor a 100°F. Qual a quantidade de trabalho realizado?

# **REFERÊNCIAS**

- . VAN NESS, H.C.; SMITH J. M.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- . KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**, 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.