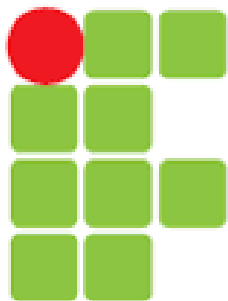


Termodinâmica



INSTITUTO FEDERAL
SUL-RIO-GRANDENSE



Segunda Lei da Termodinâmica

Prof. Nelson Luiz Reyes Marques

Máquinas Térmicas e o Segundo Princípio da Termodinâmica

Do ponto de vista da engenharia, talvez a aplicação mais importante dos conceitos deste capítulo seja a eficiência limitada das máquinas térmicas



Um dispositivo muito útil para compreender a segunda lei da termodinâmica é a máquina térmica

Uma máquina térmica é um dispositivo que transforma calor parcialmente em trabalho ou em energia mecânica.

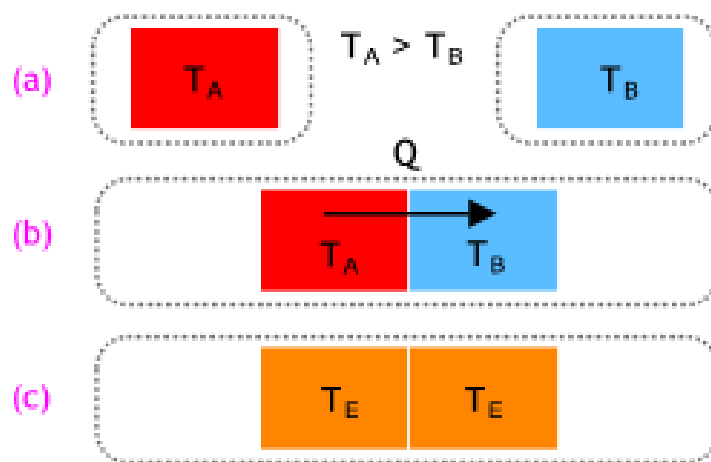
Máquinas Térmicas e o Segundo Princípio da Termodinâmica

Geralmente, uma quantidade de matéria no interior da máquina recebe ou rejeita energia na forma de calor, expande-se e se comprime, e algumas vezes sofre transição de fase. Essa matéria é chamada de **substância de trabalho** da máquina.

Em máquinas de combustão interna, a substância de trabalho pode ser uma mistura de gasolina com ar; na turbina a vapor, a substância de trabalho é a água.

Segundo Princípio da Termodinâmica

Consideremos um sistema de temperaturas diferentes que estão em contato e isolado da vizinhança por paredes adiabáticas.



Depois de um tempo, os corpos estarão em equilíbrio termodinâmico, devido o fluxo de calor do corpo 1 ao corpo 2. A energia total do sistema permanece a mesma.

Se pensarmos no processo inverso. É possível?

O que determina o sentido em que o processo natural terá lugar?

Segundo Princípio da Termodinâmica

Enunciado de Clausius

"É impossível para qualquer sistema operar de maneira que o único resultado seja a transferência de energia sob a forma de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente."

Reservatório Térmico : Um sistema cuja temperatura não varia mesmo que seja adicionada ou removida energia na forma de transferência de calor

Segundo Princípio da Termodinâmica

Enunciado de Kelvin-Planck

"É impossível para qualquer sistema operar em um ciclo e fornecer uma quantidade líquida de trabalho para as suas vizinhanças enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório térmico."

Segundo Princípio da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica pode ser enunciada a partir de observações experimentais:

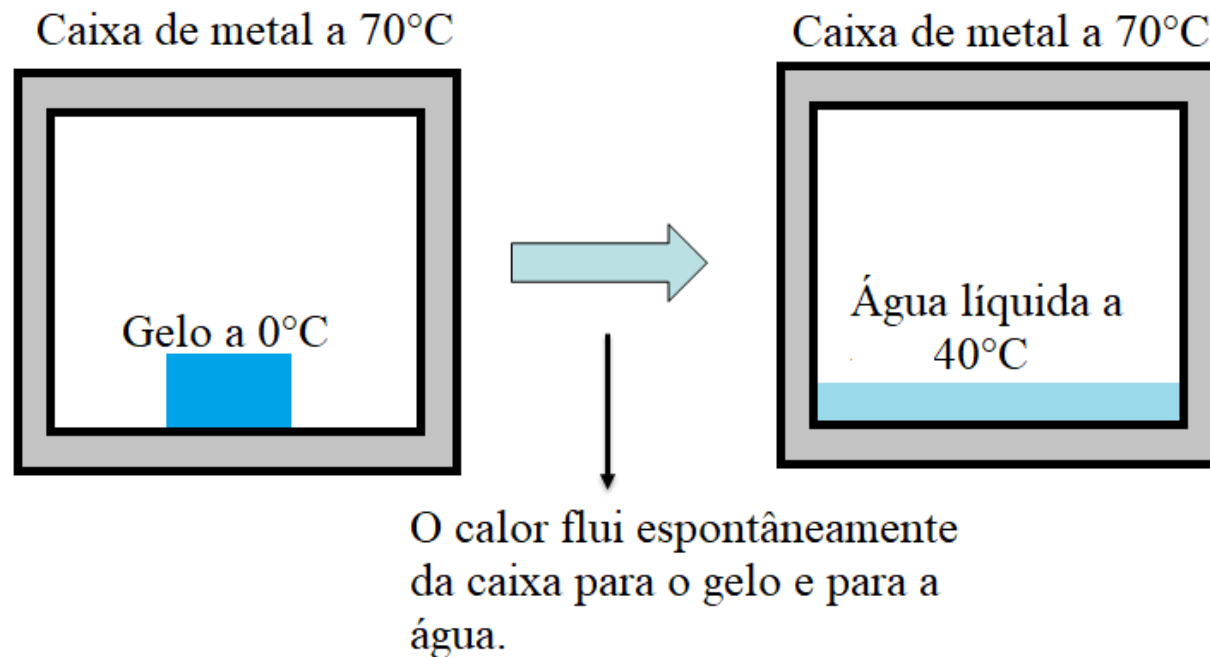
É impossível para qualquer sistema sofrer um processo no qual ele absorva calor a uma dada temperatura e converta todo o calor absorvido em trabalho, retornando a um estado idêntico ao inicial.

Alternativamente,

É impossível que o calor passe espontaneamente de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Processos Reversíveis e Irreversíveis

A segunda lei da termodinâmica determina o sentido preferencial do processo termodinâmico.



A segunda lei da termodinâmica introduz uma função de estado chamada ENTROPIA que permanece constante ou aumenta em qualquer processo possível, em um sistema isolado.

Processos Reversíveis e Irreversíveis

Segunda lei da Termodinâmica e Entropia

A segunda lei da termodinâmica pode ser formulada em termos quantitativos usando o conceito de **entropia**, que fornece uma estimativa da **desordem** do sistema.

Quando uma quantidade dQ de calor é adicionada a um gás ideal, ele se expande realizando um trabalho $dW = p \, dV$. Segundo a primeira lei da termodinâmica,

$$dQ = dW = p \, dV = \frac{nRT}{V} \, dV$$

Logo,

$$\frac{dQ}{nRT} = \frac{dV}{V}$$

Processos Reversíveis e Irreversíveis

Segunda lei da Termodinâmica e Entropia

Com a expansão, o gás passa para um **estado mais desordenado**. Assim, a variação relativa do volume dV/V ($\sim dQ/T$) fornece uma estimativa do aumento da desordem.

A entropia S do sistema pode então ser definida a partir da relação

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Processos Reversíveis e Irreversíveis

Os processos termodinâmicos que ocorrem na natureza são todos **IRREVERSÍVEIS**. Esses processos são aqueles que ocorrem em determinados sentidos e não ocorrem no sentido contrário.

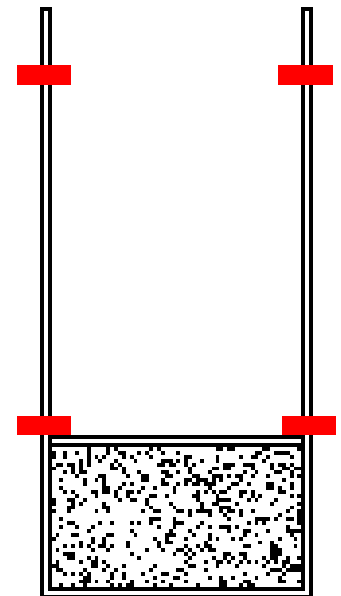
Dissipação de energia mecânica

Troca de calor

Expansão livre

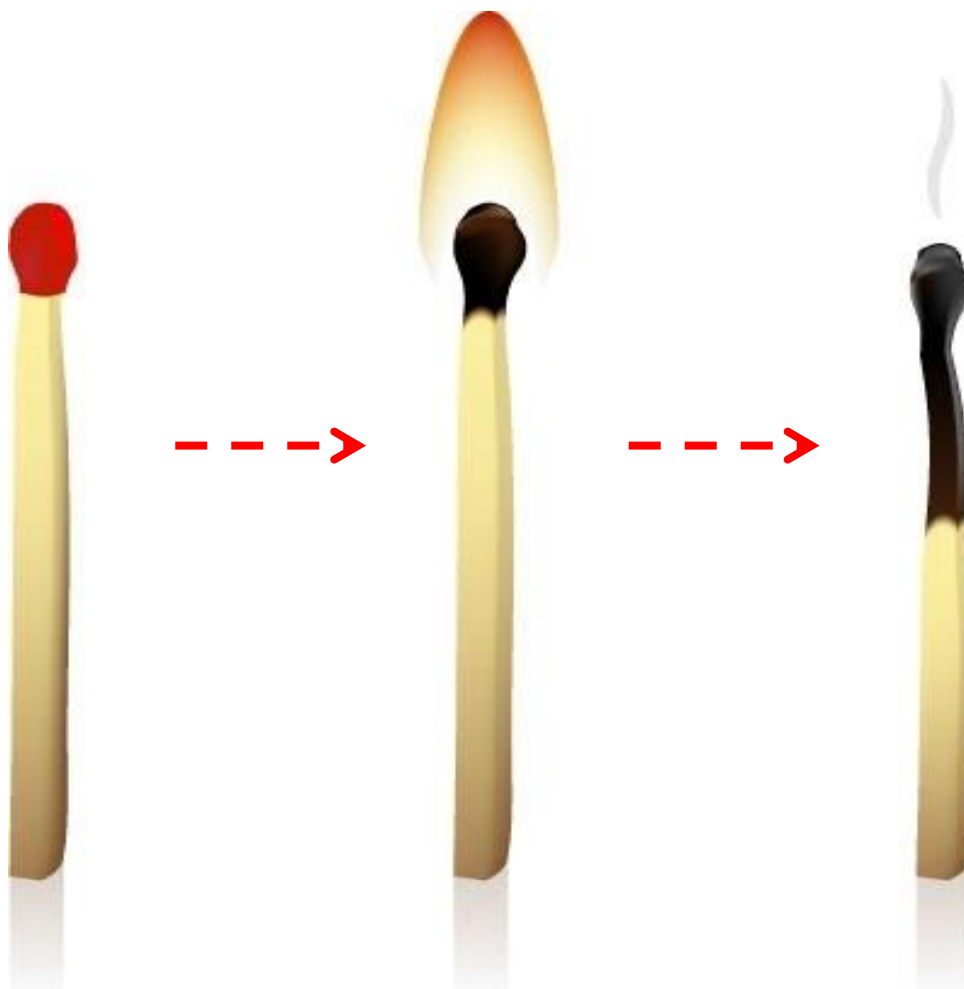
Mistura de espécies químicas diferentes

Reações químicas



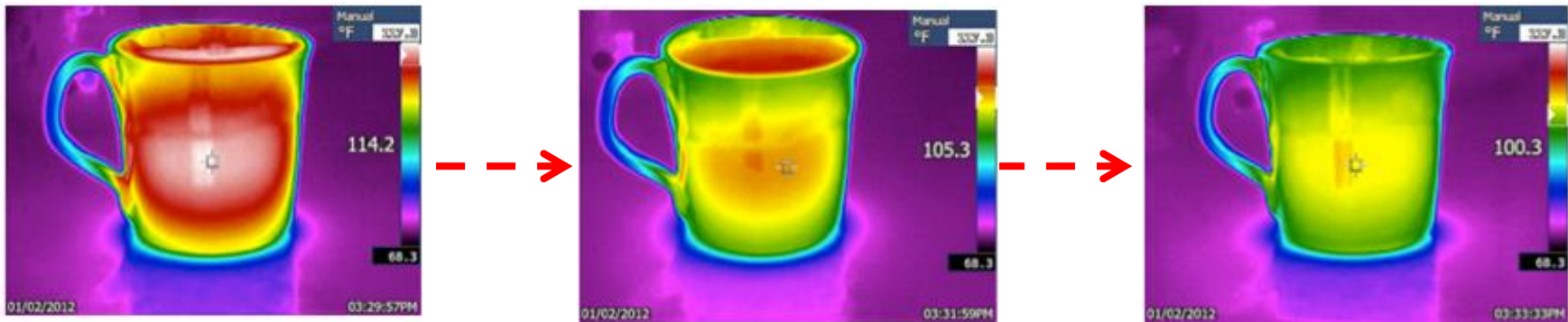
Processos Reversíveis e Irreversíveis

Irreversibilidade



Processos Reversíveis e Irreversíveis

Irreversibilidade

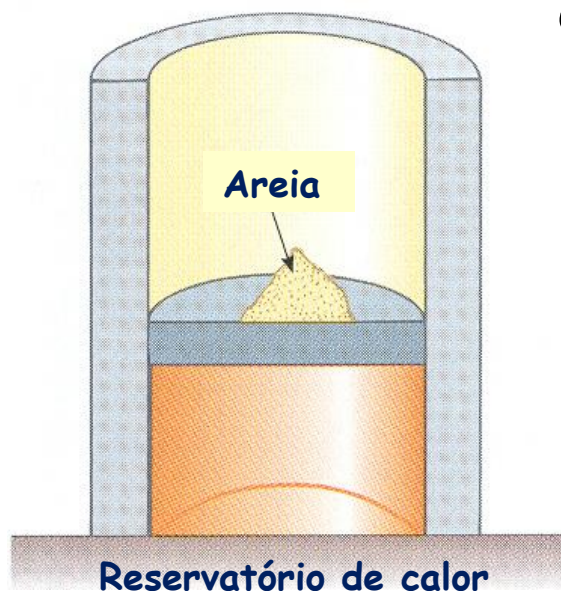


Os processos cotidianos são *irreversíveis*; eles não ocorrem espontaneamente na ordem temporal reversa.

Processos Reversíveis e Irreversíveis

Se um processo real ocorrer muito lentamente, de tal forma que o sistema esteja sempre muito próximo do equilíbrio, esse processo pode ser considerado como reversível

Exemplo: Comprimir um gás muito lentamente ao deixar cair sobre o pistão sem atrito alguns grãos de areia



Compressão isotérmica e reversível

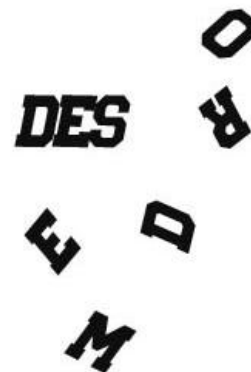
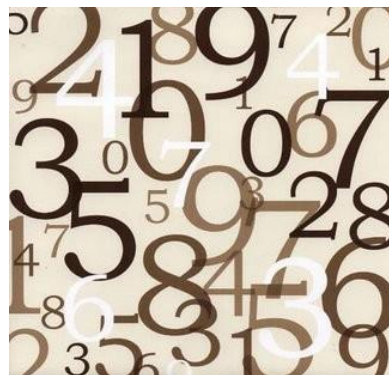
Cada grão de areia adicionado representa uma pequena mudança para um novo estado de equilíbrio

O processo pode ser revertido pela lenta remoção dos grãos de areia do pistão

Desordem e Processos Termodinâmicos

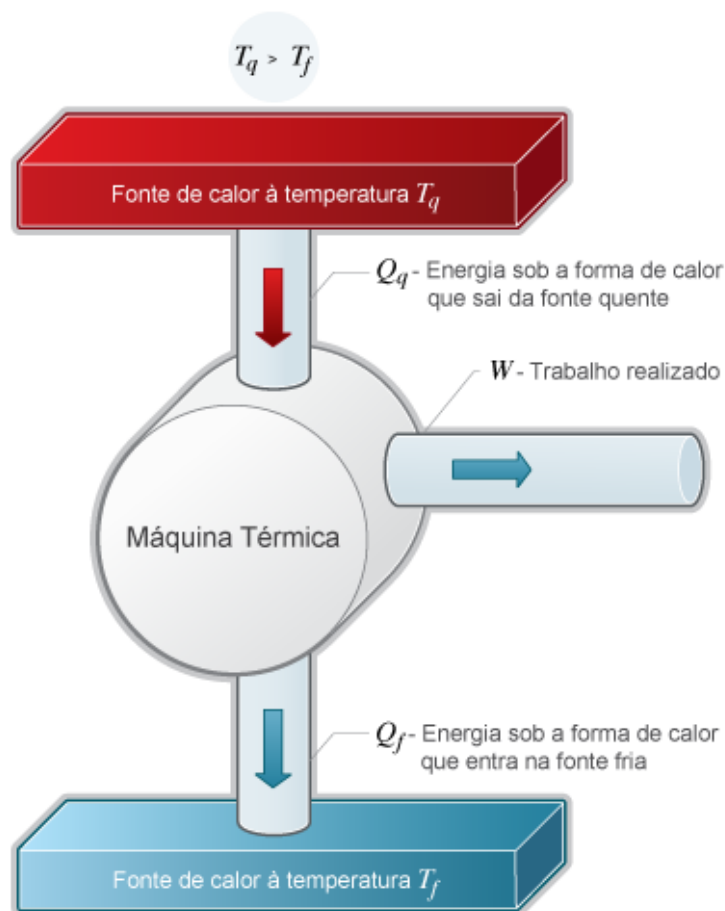
O estado aleatório ou o grau de desordem do estado final de um sistema pode ser relacionado ao sentido da realização de um processo natural. Ex: Catalago jogado.

A energia cinética macroscópica é a energia associada à organização, ao movimento coordenado de muitas moléculas, porém, a transferência de calor envolve variações de energia do estado aleatório, ou o movimento molecular desordenado. Logo, a conversão de energia mecânica em calor envolve um aumento de desordem do sistema.



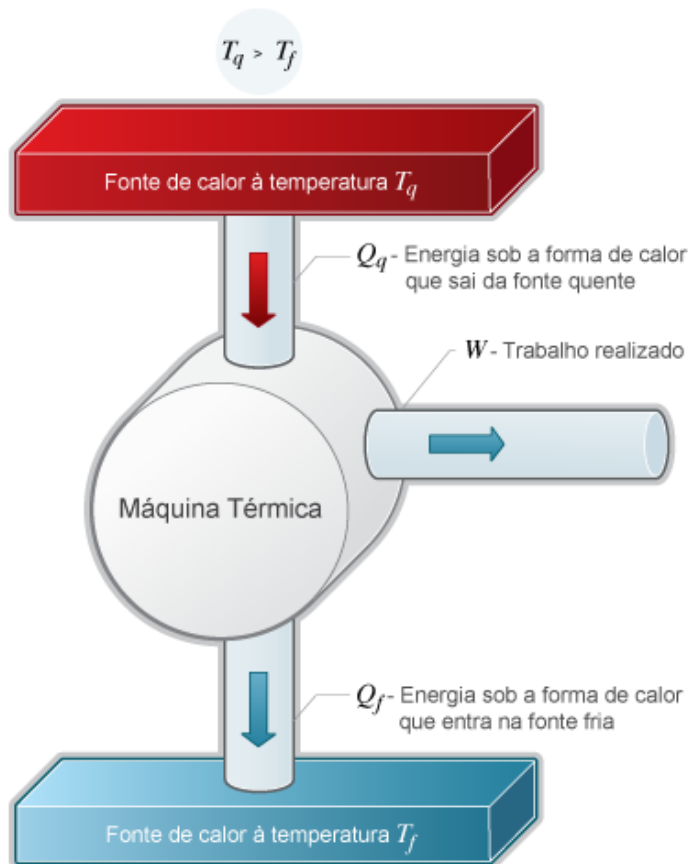
Máquinas térmicas

Absorvem calor de uma fonte a temperatura relativamente altas, realizam trabalho mecânico e rejeitam algum calor a uma temperatura mais baixa.



Máquinas térmicas

Em geral, uma máquina térmica faz com que alguma substância de trabalho realize processo(s) cíclico(s) durante os quais



(1) calor é transferido de uma fonte a uma temperatura elevada

(2) trabalho é feito pela máquina

(3) calor é lançado pela máquina para uma fonte a uma temperatura mais baixa

A máquina absorve calor Q_q do reservatório quente, rejeita calor Q_f para o reservatório frio e realiza trabalho $W_{\text{máq}}$

$$W_{\text{máq}} = |Q_q| - |Q_f|$$

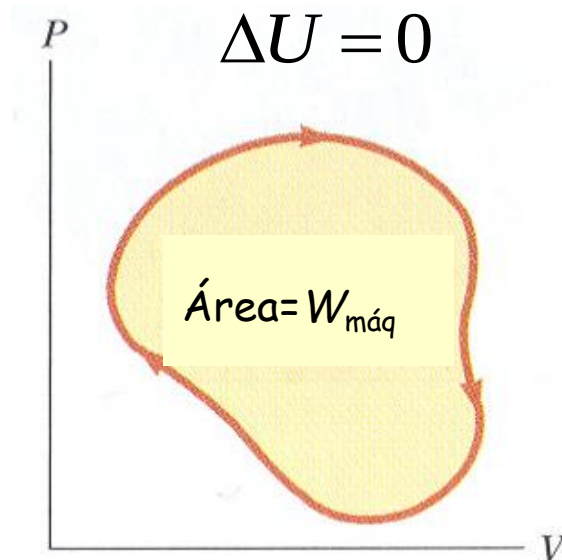
Máquinas térmicas

Pelo Primeiro Princípio da termodinâmica

$$\Delta U = Q - W = 0 \Rightarrow Q_{\text{líq}} = W = W_{\text{máq}}$$

A formulação de Kelvin-Planck do Segundo Princípio da Termodinâmica

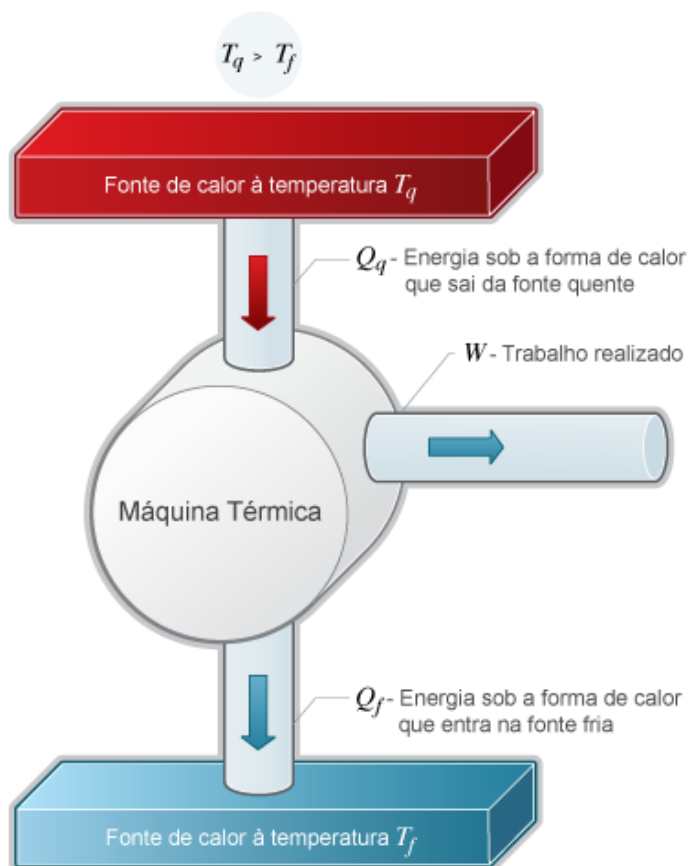
"É impossível construir uma máquina térmica que, operando num ciclo, não produza nenhum efeito além da absorção de calor de um reservatório e da realização de uma quantidade igual de trabalho"



Máquinas térmicas

É impossível construir uma máquina que trabalhe com rendimento de 100%

Rendimento da máquina térmica



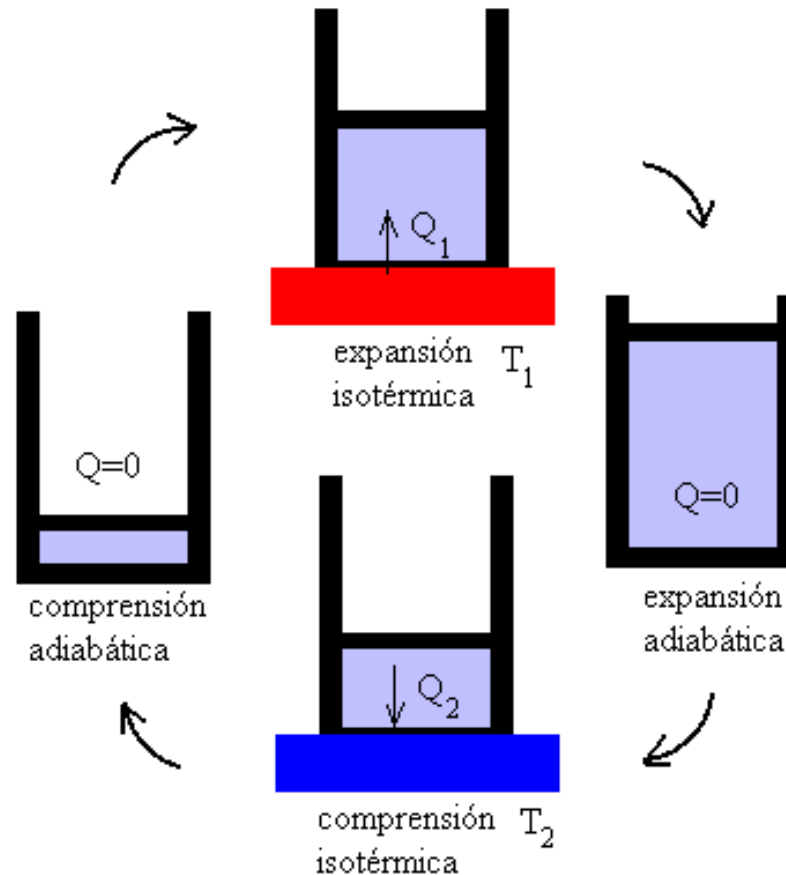
$$e = \frac{W_{\text{máq}}}{|Q_q|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|}$$

Máquinas térmicas

“A primeira lei proíbe a criação ou destruição da energia; enquanto a segunda lei limita a disponibilidade da energia e os modos de conservação e de uso da energia.”

Máquina de Carnot

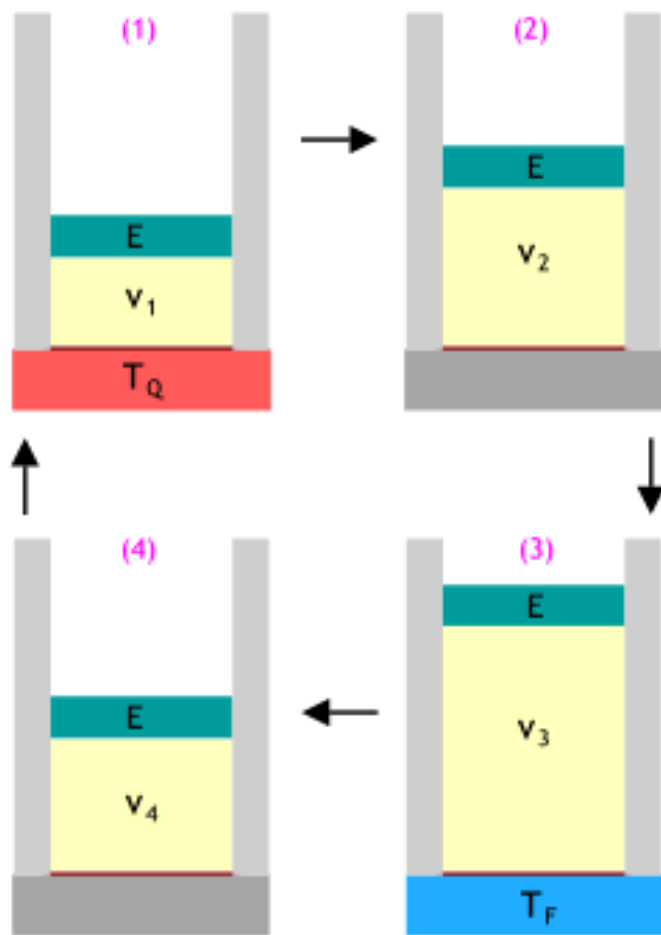
De acordo com a segunda lei, nenhuma máquina térmica pode ter eficiência de 100%. Qual é a eficiência máxima que uma dada máquina pode ter?



Máquina de Carnot

Em 1824, um engenheiro francês chamado Sadi Carnot descreveu uma máquina teórica - **Máquina de Carnot**

Ciclo de Carnot



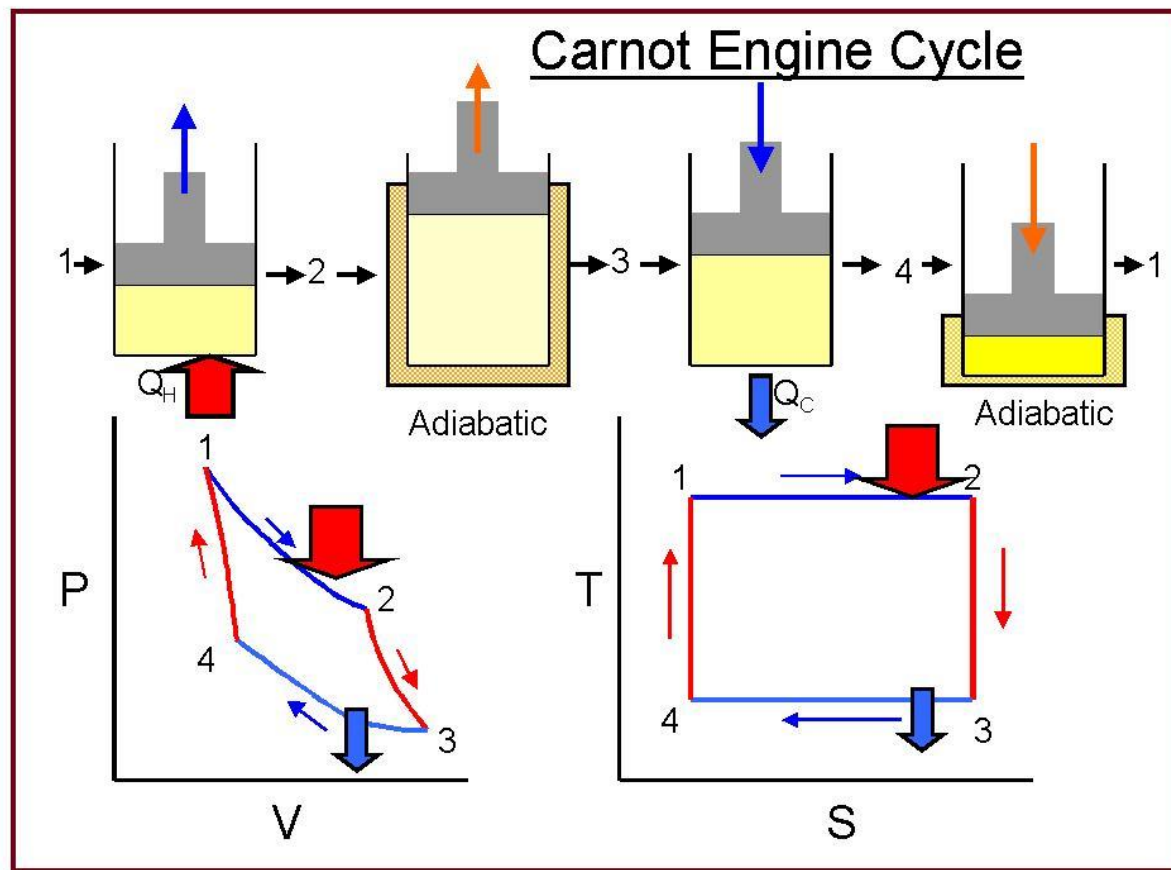
(1°) No processo $1 \rightarrow 2$, o gás se expande isotermicamente quando em contacto com um reservatório de calor a T_q

(2°) No processo $2 \rightarrow 3$, o gás se expande adiabaticamente ($Q = 0$)

(3°) No processo $3 \rightarrow 4$, o gás é comprimido isotermicamente durante o contato com o reservatório de calor a $T_f < T_q$

(4°) No processo $4 \rightarrow 1$, o gás é comprimido adiabaticamente

Máquina de Carnot



1 → 2: Transformação isotérmica. O sistema absorve calor Q .

2 → 3: Expansão adiabática

3 → 4: Compressão isotérmica. O sistema libera Q .

4 → 1: Compressão adiabática.

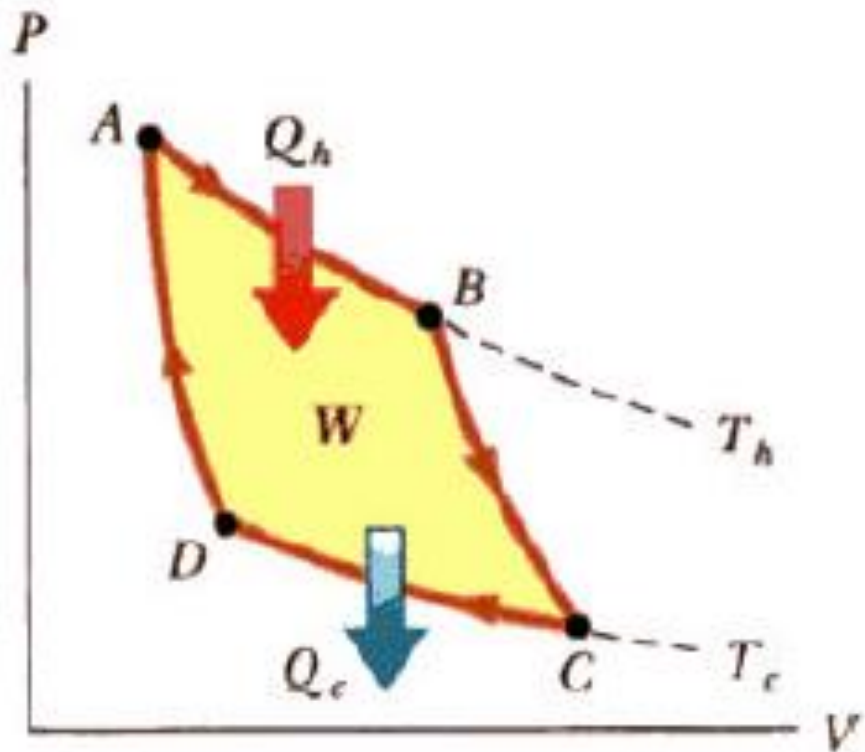
Máquina de Carnot

Diagrama PV para o ciclo de Carnot

O trabalho líquido realizado $W_{\text{máq}}$, é igual ao calor líquido recebido num ciclo. Observe que para o ciclo

$$\Delta U = 0$$

$$W = \Delta Q = |Q_q| - |Q_f|$$



Rendimento térmico da máquina de Carnot

$$e_c = \frac{W}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} \quad \text{ou} \quad e_c = 1 - \frac{|T_f|}{|T_q|}$$

Carnot mostrou que

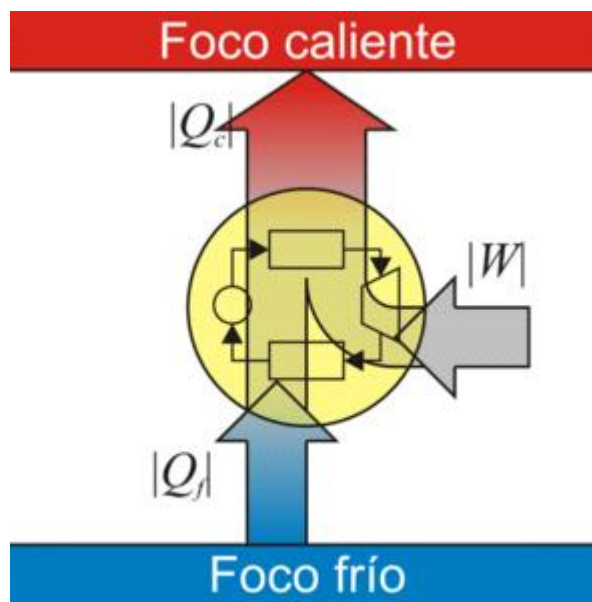
$$\frac{|Q_f|}{|Q_q|} = \frac{T_f}{T_q}$$

Refrigeradores

Se quisermos transferir calor do reservatório frio para o reservatório quente?

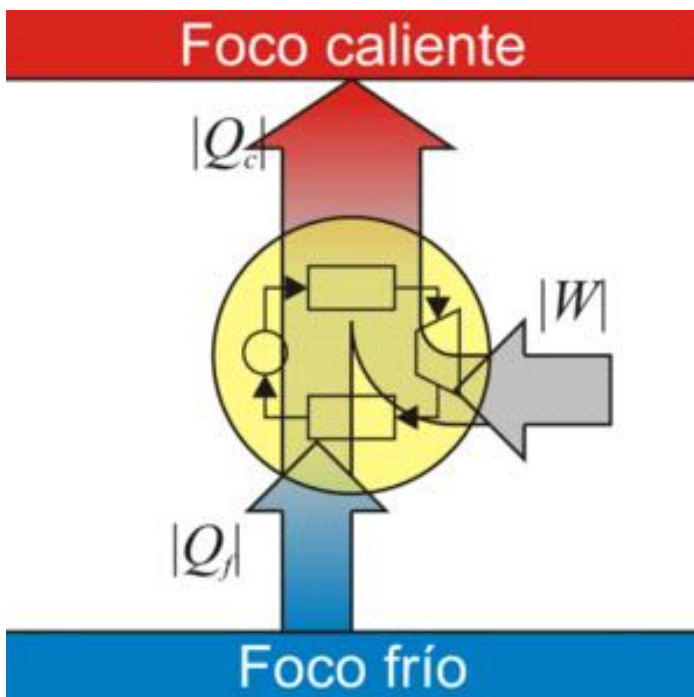
Como esta não é a direção natural do fluxo, temos que realizar trabalho para fazer com que isso ocorra utilizando dispositivos como os **refrigeradores**

É a máquina térmica de ciclo de Carnot funcionando ao contrário



Refrigeradores

A bomba absorve o calor Q_f de um reservatório frio e rejeita o calor Q_q para um reservatório quente. O trabalho realizado na bomba de calor é W



$$\Delta U = 0$$

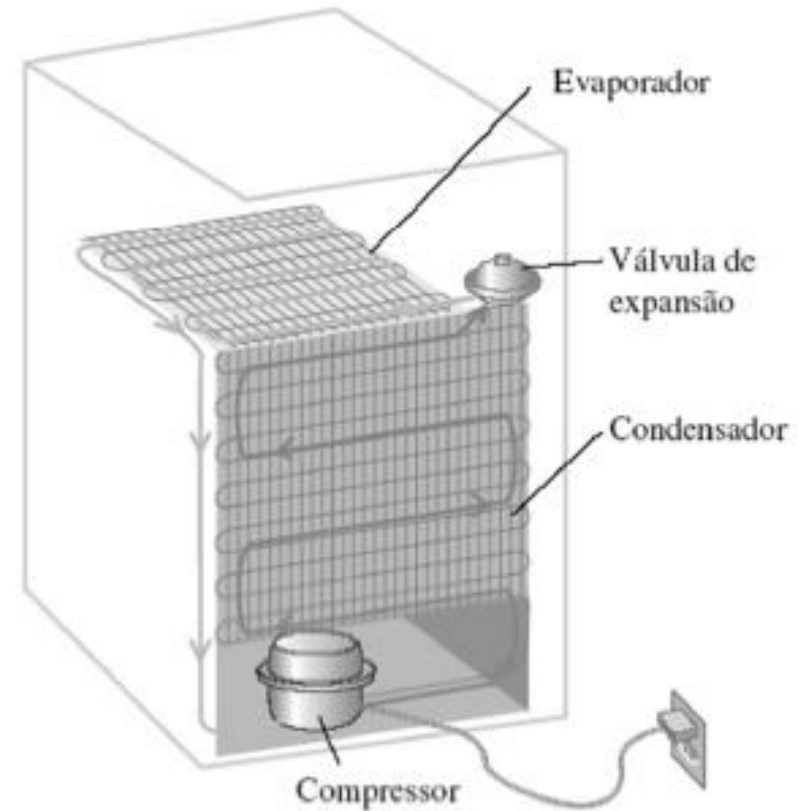
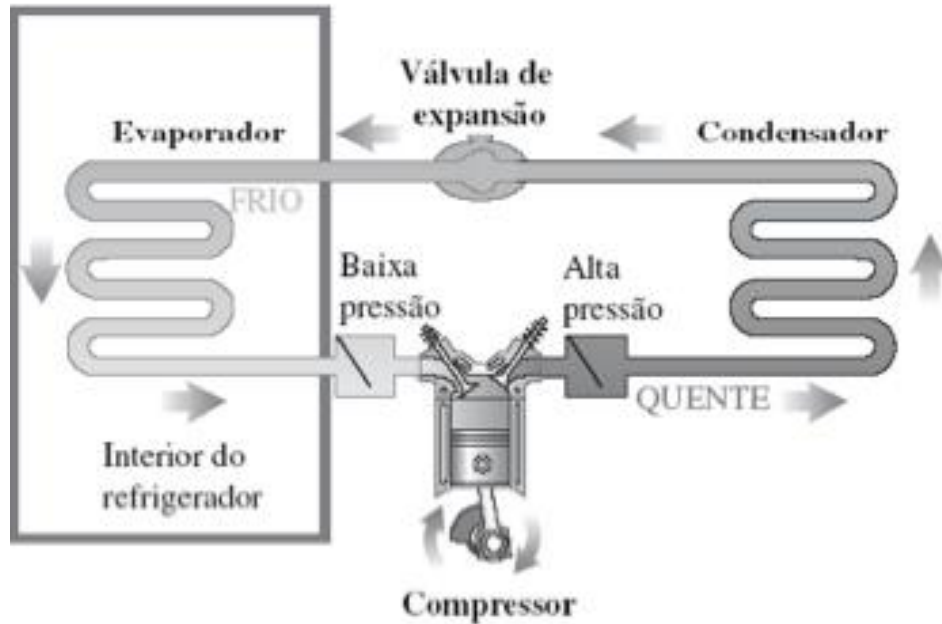
$$|W| + |Q_f| = |Q_q|$$

$$|W| = |Q_q| - |Q_f|$$

Coeficiente de desempenho do Refrigerador (K)

$$K = \frac{|Q_f|}{|W|} = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|}$$

Refrigeradores comuns

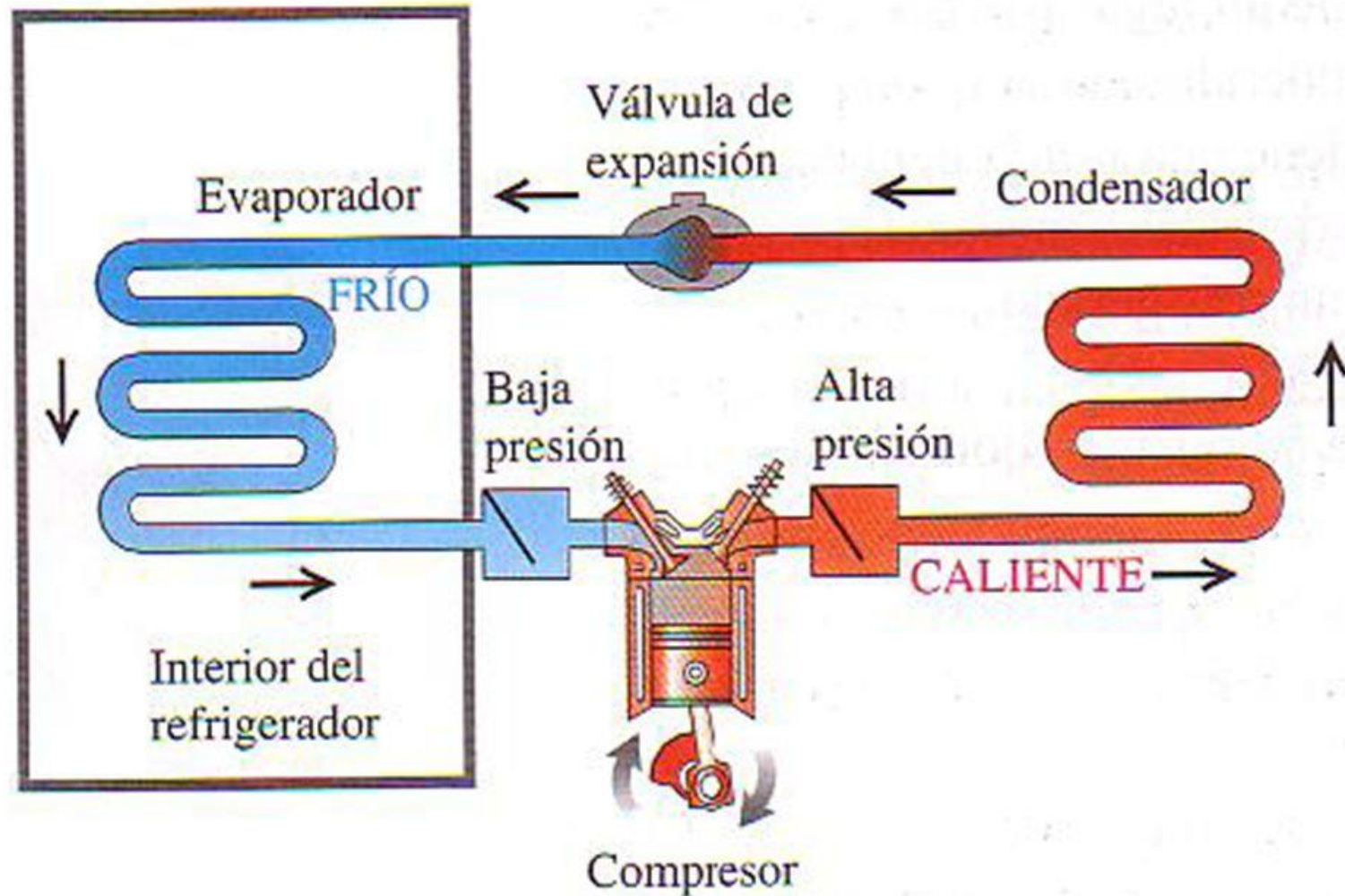


Refrigeradores comuns

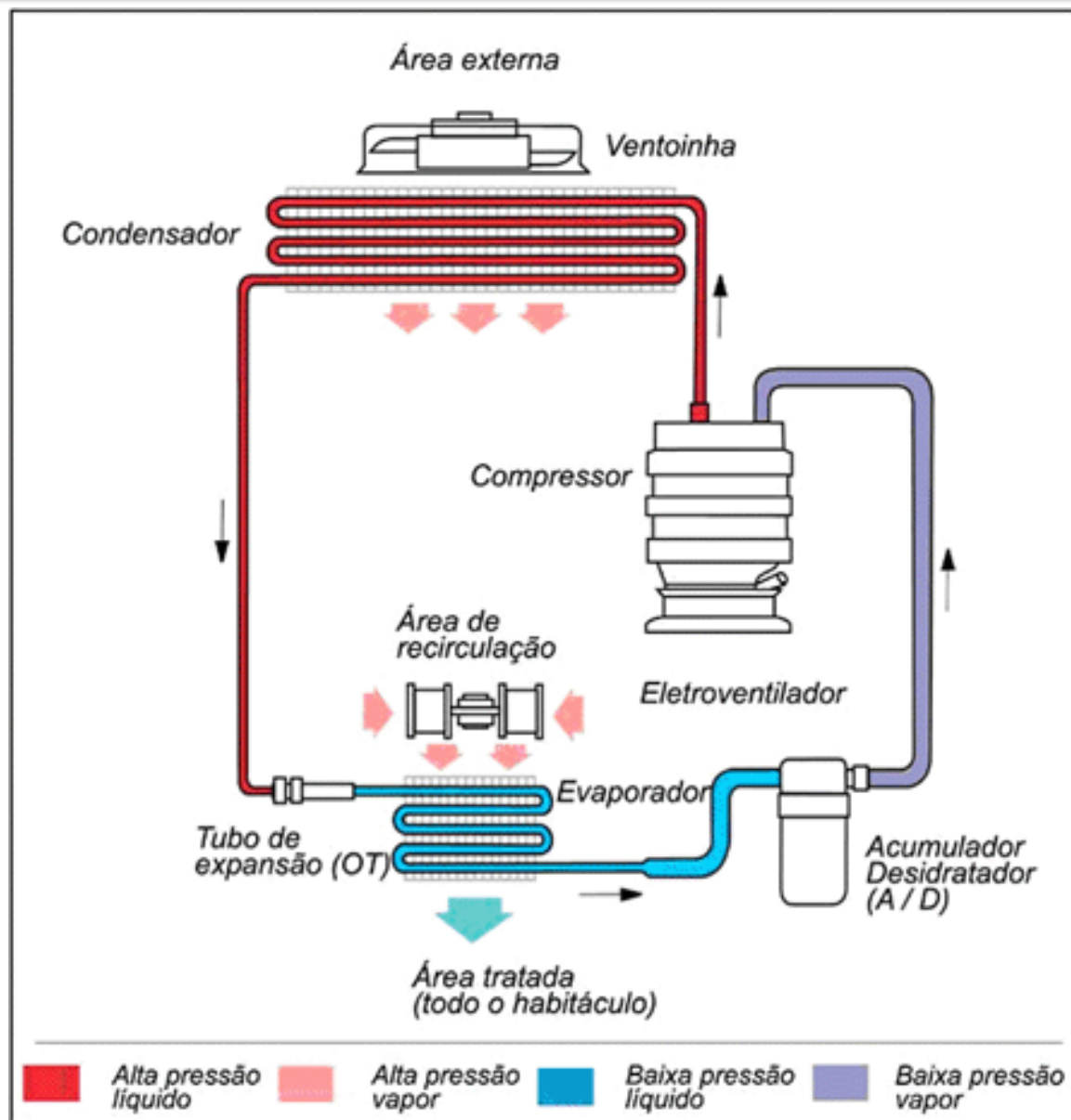
1. O compressor comprime o fluido refrigerante. Isto eleva a pressão e temperatura do fluido refrigerante, de modo que as serpentinas externas de troca de calor da geladeira permitem que o fluido refrigerante dissipe o calor devido à pressurização;
2. À medida que esfria, o fluido refrigerante se condensa em forma líquida e flui pela válvula de expansão;
3. Quando passa pela válvula de expansão, o fluido refrigerante se move da zona de alta pressão para a zona de baixa pressão, e se expande e evapora;
4. As serpentinas dentro da geladeira permitem que o fluido refrigerante absorva calor, fazendo com que a parte interna da geladeira fique fria. Então, o ciclo se repete.

Refrigeradores comunes

Esquema de máquina frigorífica



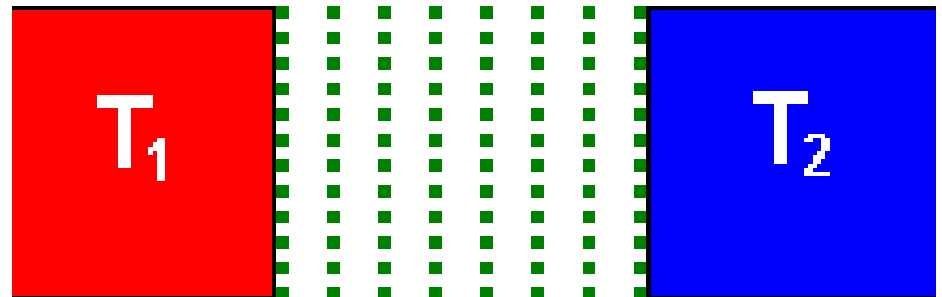
Refrigeração comercial - Máquina de Gelo



Segundo Princípio da Termodinâmica

Os processos reais seguem um sentido preferencial

É o Segundo Princípio da Termodinâmica que determina as direções em que ocorrem os fenômenos naturais



Segundo Princípio da Termodinâmica

Formulação alternativa do 2º princípio da termodinâmica

Enunciado de Clausius da 2º Lei da Termodinâmica:

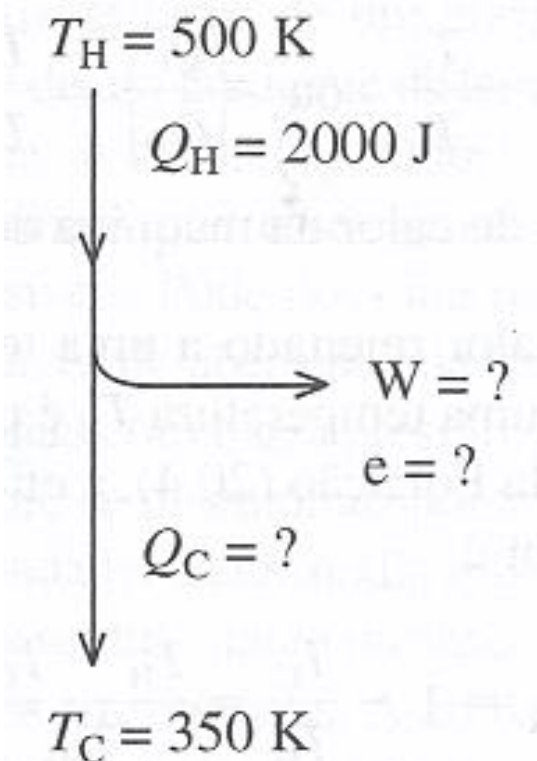
"O calor não flui espontaneamente de um corpo frio para um corpo quente"

Bomba de calor impossível

É impossível existir uma bomba de calor ou frigorífico (refrigerador) que absorve calor de um reservatório frio e transfere uma quantidade de calor equivalente para um reservatório quente, sem a realização de trabalho. Essa formulação viola o Segundo Princípio da Termodinâmica

Exemplo 1

Uma certa máquina de Carnot absorve 2000 J de calor de um reservatório a temperatura de 500K, realiza trabalho e descarta calor para um reservatório a 350 K. Qual foi o trabalho realizado, qual a quantidade de calor rejeitada e qual a eficiência dessa máquina?



Exemplo 1

$$Q_C = -Q_H \frac{T_C}{T_H} = -(2000 \text{ J}) \frac{350 \text{ K}}{500 \text{ K}} \\ = -1400 \text{ J}$$

$$W = Q_H + Q_C = 2000 \text{ J} + (-1400 \text{ J}) \\ = 600 \text{ J}$$

ou

$$W = |Q_H| - |Q_C| = 2000 \text{ J} - 1400 \text{ J} \\ = 600 \text{ J}$$

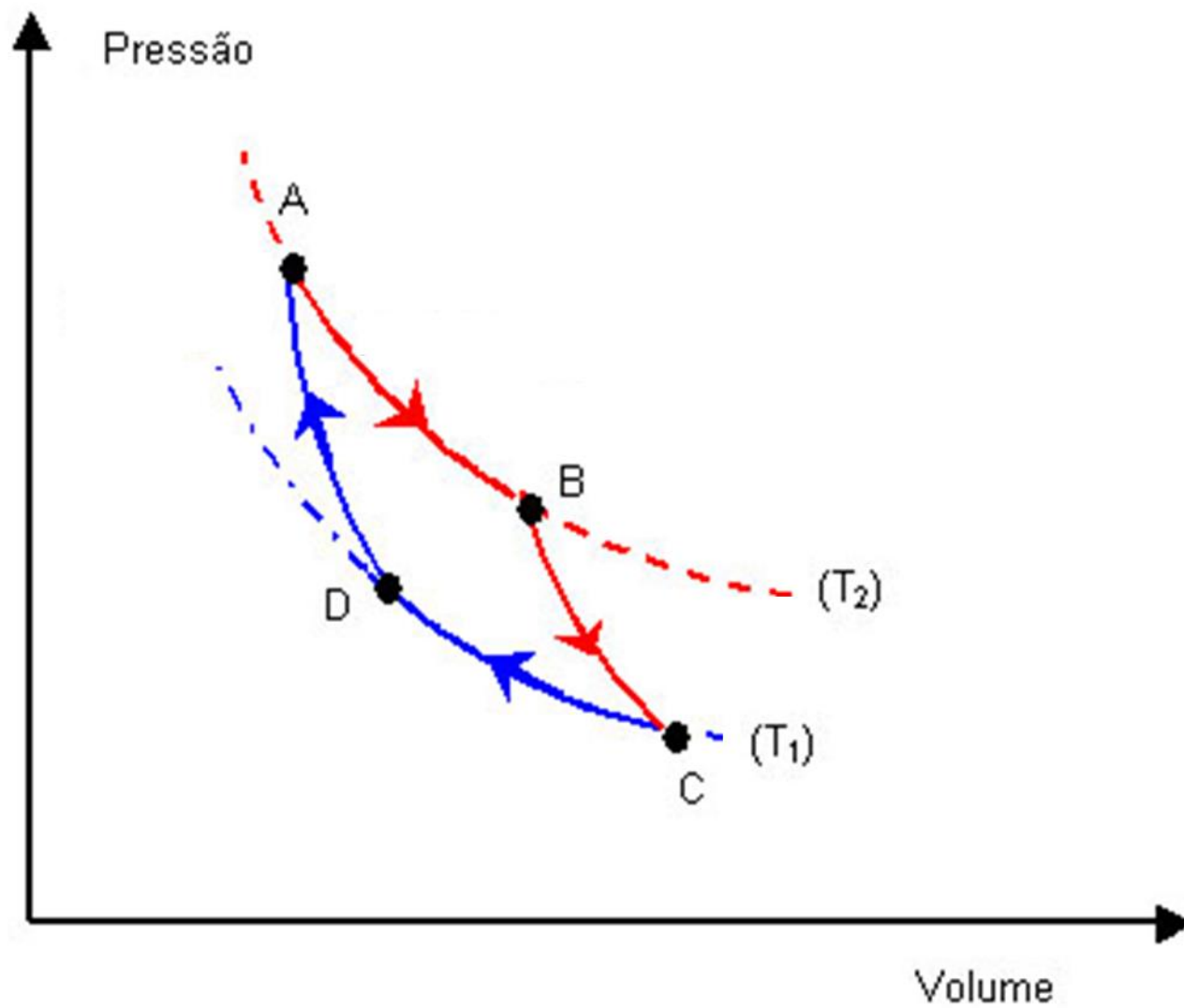
$$e = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{350 \text{ K}}{500 \text{ K}} = 0,30 = 30\%$$

Exemplo 2

Suponha que 0,200 mol de um gás ideal diatômico ($\gamma=1,40$) passe por um ciclo de Carnot com temperaturas de 227°C e 27°C . A pressão é $P_a = 10,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ e, durante a expansão isotérmica, na temperatura mais elevada o volume dobra.

- Ache a pressão e o volume dos pontos a, b, c e d.
- Calcule Q , W e ΔU no ciclo todo e em cada etapa do ciclo.
- Determine o rendimento.

Exemplo 2



Exemplo 2

a)

$$T_H = (227 + 273,15) \text{ K} = 500 \text{ K}$$

$$T_C = (27 + 273,15) \text{ K} = 300 \text{ K}.$$

$$\begin{aligned} V_a &= \frac{nRT_H}{P_a} = \frac{(0,200 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(500 \text{ K})}{10,0 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 8,31 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

O volume dobra durante a expansão isotérmica $a \rightarrow b$, logo

$$\begin{aligned} V_b &= 2V_a = 2(8,31 \times 10^{-4} \text{ m}^3) \\ &= 16,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Exemplo 2

Além disso, durante a expansão isotérmica $a \rightarrow b$, $P_a V_a = P_b V_b$, portanto

$$P_b = \frac{P_a V_a}{V_b} = 5,0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Na expansão adiabática $b \rightarrow c$, $T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1}$, logo,

$$\begin{aligned} V_c &= V_b \left(\frac{T_H}{T_C} \right)^{1/(\gamma-1)} = (16,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3) \left(\frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)^{2,5} \\ &= 59,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Exemplo 2

Usando novamente a equação do gás ideal para o ponto c , achamos

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{nRT_c}{V_c} = \frac{(0,200 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{59,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\ &= 0,837 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Na compressão adiabática $d \rightarrow a$, $T_c V_d^{\gamma-1} = T_H V_a^{\gamma-1}$, e

$$\begin{aligned} V_d &= V_a \left(\frac{T_H}{T_c} \right)^{1/(\gamma-1)} = (8,31 \times 10^{-4} \text{ m}^3) \left(\frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)^{2,5} \\ &= 29,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_d &= \frac{nRT_c}{V_d} = \frac{(0,200 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{29,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\ &= 1,67 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Exemplo 2

b) Na expansão isotérmica $a \rightarrow b$, $\Delta U_{ab} = 0$. Para achar W_{ab} ($= Q_H$), usamos a Equação (20.10):

$$\begin{aligned} W_{ab} &= Q_H = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} \\ &= (0,200 \text{ mol}) (8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) (500 \text{ K}) (\ln 2) \\ &= 576 \text{ J} \end{aligned}$$

Exemplo 2

Na expansão adiabática $b \rightarrow c$, $Q_{bc} = 0$. Pela primeira lei da termodinâmica, $\Delta U_{bc} = Q_{bc} - W_{bc} = -W_{bc}$; logo, o trabalho realizado pelo gás nesse processo é igual à variação de energia interna com o sinal contrário. Usando a Equação (19.13) temos $\Delta U = nC_V\Delta T$, onde $\Delta T = T_C - T_H$ (temperatura final menos temperatura inicial). Usando $C_V = 20,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ para um gás ideal diatômico, achamos

$$\begin{aligned} W_{bc} &= -\Delta U_{bc} = -nC_V(T_C - T_H) = nC_V(T_H - T_C) \\ &= (0,200 \text{ mol})(20,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(500 \text{ K} - 300 \text{ K}) \\ &= 832 \text{ J} \end{aligned}$$

Exemplo 2

Na expansão isotérmica $c \rightarrow d$, $\Delta U_{cd} = 0$; a Equação (20.11) fornece

$$\begin{aligned} W_{cd} &= Q_C = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} \\ &= (0,200 \text{ mol}) (8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) (300 \text{ K}) \left(\ln \frac{29,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{59,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \right) \\ &= -346 \text{ J} \end{aligned}$$

Na compressão adiabática $d \rightarrow a$, $Q_{da} = 0$, e

$$\begin{aligned} W_{da} &= -\Delta U_{da} = -nC_V(T_H - T_C) = nC_V(T_C - T_H) \\ &= (0,200 \text{ mol})(20,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K} - 500 \text{ K}) \\ &= -832 \text{ J} \end{aligned}$$

Exemplo 2

Podemos organizar os resultados na seguinte tabela:

Processo	Q	W	ΔU
$a \rightarrow b$	576 J	576 J	0
$b \rightarrow c$	0	832 J	-832 J
$c \rightarrow d$	-346 J	-346 J	0
$d \rightarrow a$	0	-832 J	832 J
Total	230 J	230 J	0

Exemplo 2

c) Pela tabela acima, $Q_H = 576 \text{ J}$, e o trabalho total é igual a 230 J. Logo,

$$e = \frac{W}{Q_H} = \frac{230 \text{ J}}{576 \text{ J}} = 0,40 = 40\%$$

Podemos comparar este resultado com o resultado obtido com a Equação (20.14):

$$e = \frac{T_H - T_C}{T_H} = \frac{500 \text{ K} - 300 \text{ K}}{500 \text{ K}} = 0,40 = 40\%$$

Exemplo 3

Se o ciclo descrito no exemplo 2 for invertido e se transformar em um refrigerador, qual será o seu coeficiente de desempenho?

A máquina de Carnot rejeita $Q_c = -346 \text{ J}$ para o reservatório frio, e realiza um trabalho $W = 230 \text{ J}$. Logo, quando funciona em sentido contrario, como um refrigerador, o sistema extrai um calor $Q_c = -346 \text{ J}$ do reservatório frio, ao mesmo tempo requer um fornecimento de trabalho $W = -230 \text{ J}$.

$$K = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{346}{230} = 1,50 \qquad K = \frac{T_c}{T_H - T_c} = \frac{300}{500 - 300} = 1,50$$

Exemplo 4

Sob que condições uma máquina térmica ideal seria 100% eficiente?

A eficiência de uma máquina térmica pode ser expressa por

$$e = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}.$$

Para o rendimento ser de 100%, $|Q_C|$, o calor liberado, teria que ser nulo, mas essa seria então uma máquina perfeita que, de acordo com a segunda lei, não existe. Considerando a eficiência expressa em termos das temperaturas extremas,

Exemplo 4

$$e = 1 - \frac{T_c}{T_H},$$

para um rendimento de 100%, a temperatura da fonte fria teria de ser $T_c = 0$ K, o que estaria em desacordo com a terceira lei da termodinâmica

Exemplo 5

Por que um carro faz menos quilômetros por litro de gasolina no inverno do que no verão?

As máquinas térmicas reais não operam ciclos exatamente reversíveis e quanto maior for a diferença de temperatura entre a fonte quente e a fonte fria, maior é a quantidade de energia que não se aproveita. Assim, nos dias mais frios, um motor de automóvel tem a sua eficiência diminuída.

Entropia

A variável de estado relacionada com o Segundo Princípio da Termodinâmica, é a entropia S .

Os sistemas isolados tendem à desordem e a entropia é uma medida dessa desordem.

A ideia de entropia surgiu no seguimento de uma função criada pelo físico alemão Rudolf Clausius (1822-1888). Expressou a entropia em escala macroscópica pela primeira vez em 1865.

Entropia

A partir da equação que descreve a máquina de Carnot

$$\frac{|Q_f|}{|Q_q|} = \frac{T_f}{T_q}$$

Obteve a relação $\frac{|Q_f|}{T_f} = \frac{|Q_q|}{T_q}$ a razão Q/T tem um significado especial

Se dQ_r for o calor transferido quando o sistema segue uma trajetória reversível entre dois estados, a variação da entropia, independentemente da trajetória real seguida, é igual a

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

integro $dS \rightarrow$

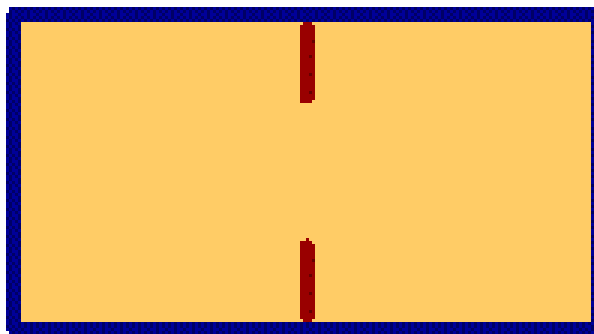
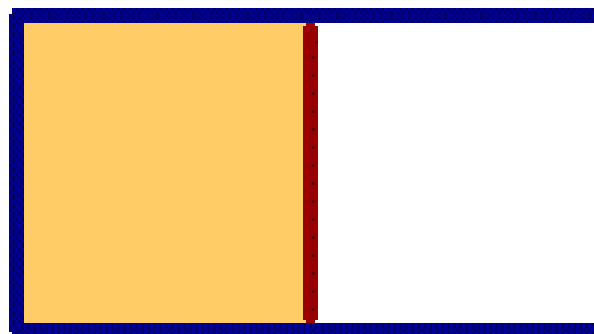
$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_r}{T}$$

Entropia

Em 1887 Boltzmann definiu a entropia dum ponto de vista microscópico

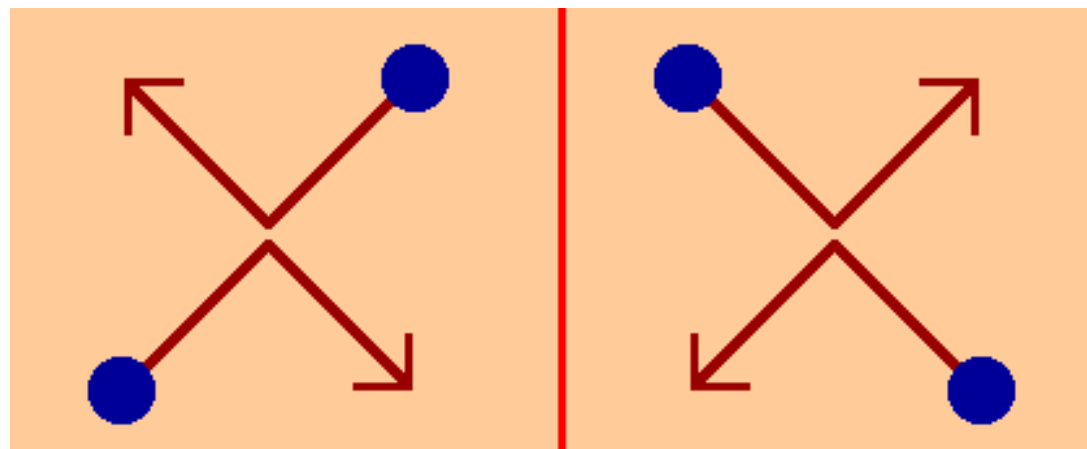


Irreversível



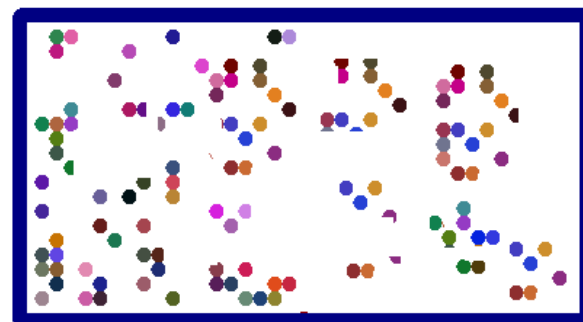
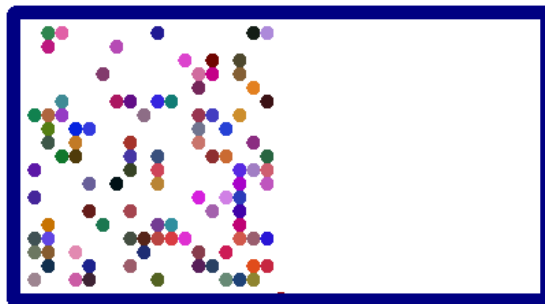
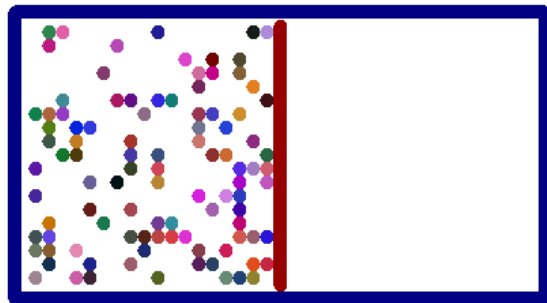
Entropia

Reverssível



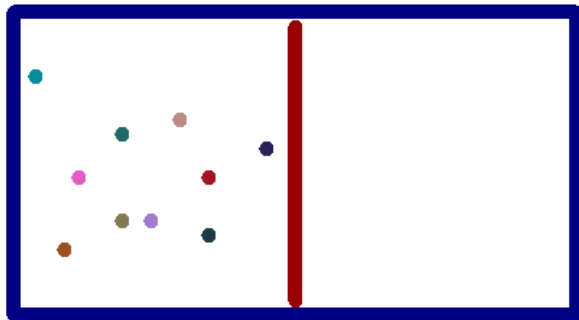
Entropia

Simulação de expansão livre

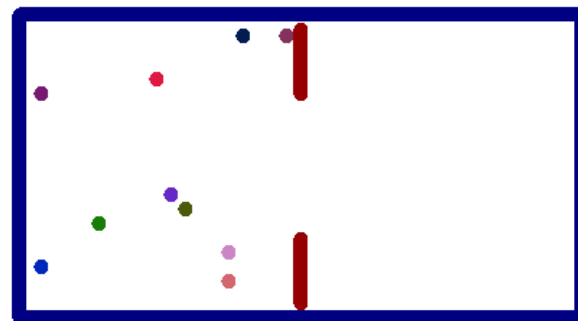
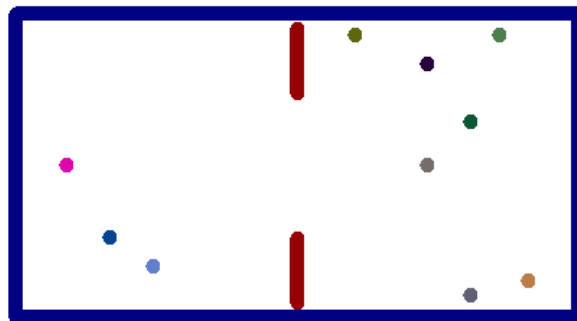


Entropia

Simulação de expansão livre

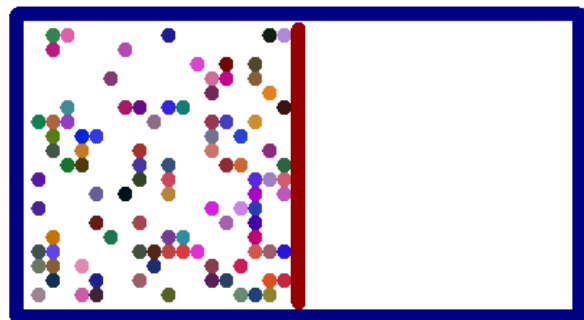


10 partículas

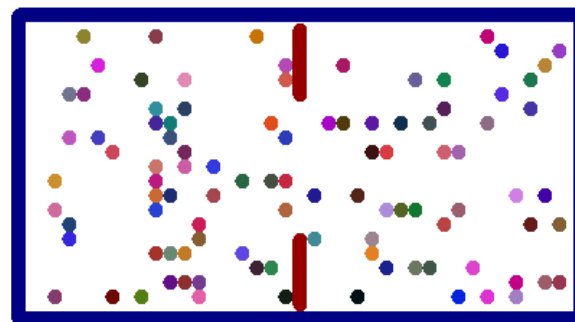
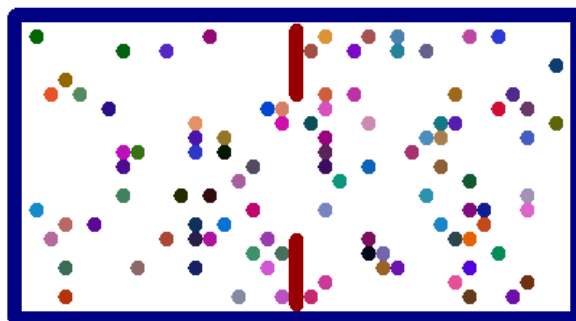


Entropia

Simulação de expansão livre



100 partículas



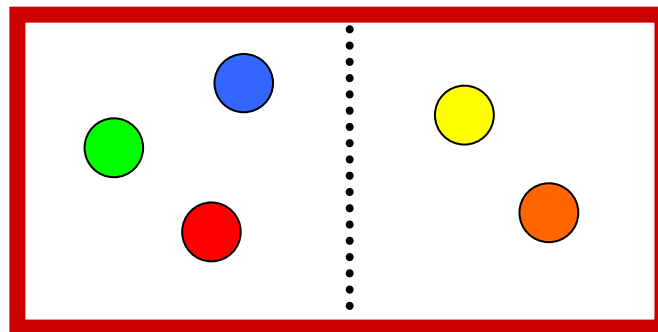
$$T_{100} \approx 10^{27} T_{10}$$



...

Entropia

Estados Macroscópicos e Microscópicos



Microestado

Esquerda: verde, azul,
vermelha

Direita: amarela, laranja

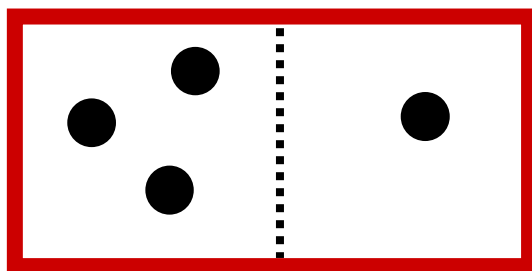
Macroestado

Esquerda: 3 partículas

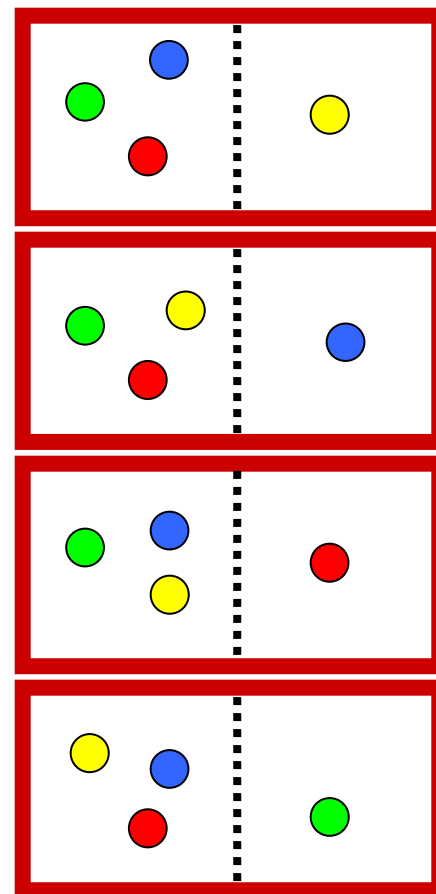
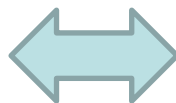
Direita: 2 partículas

Entropia

A um macroestado podem
corresponder
vários microestados



1 macroestado
esquerda = 3
direita = 1

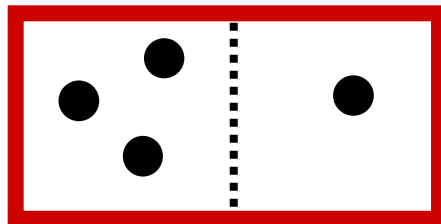


4 microestados

Entropia

Multiplicidade

*A multiplicidade de um macroestado
É o número de microestados que
correspondem a esse macroestado.*



multiplicidade = 4

Entropia

Diferentes macroestados podem ter diferentes multiplicidades.

Ω = multiplicidade

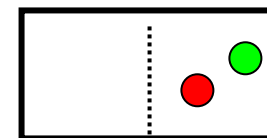
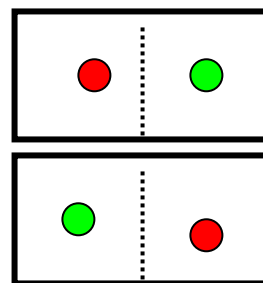
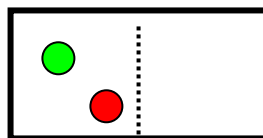
2 partículas

$\Omega = 2$

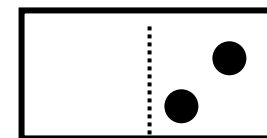
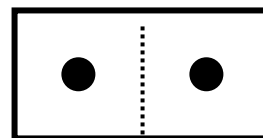
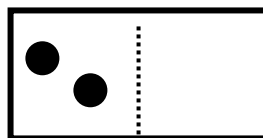
$\Omega = 1$

$\Omega = 1$

microestados



macroestados



Entropia

$\Omega = 6$

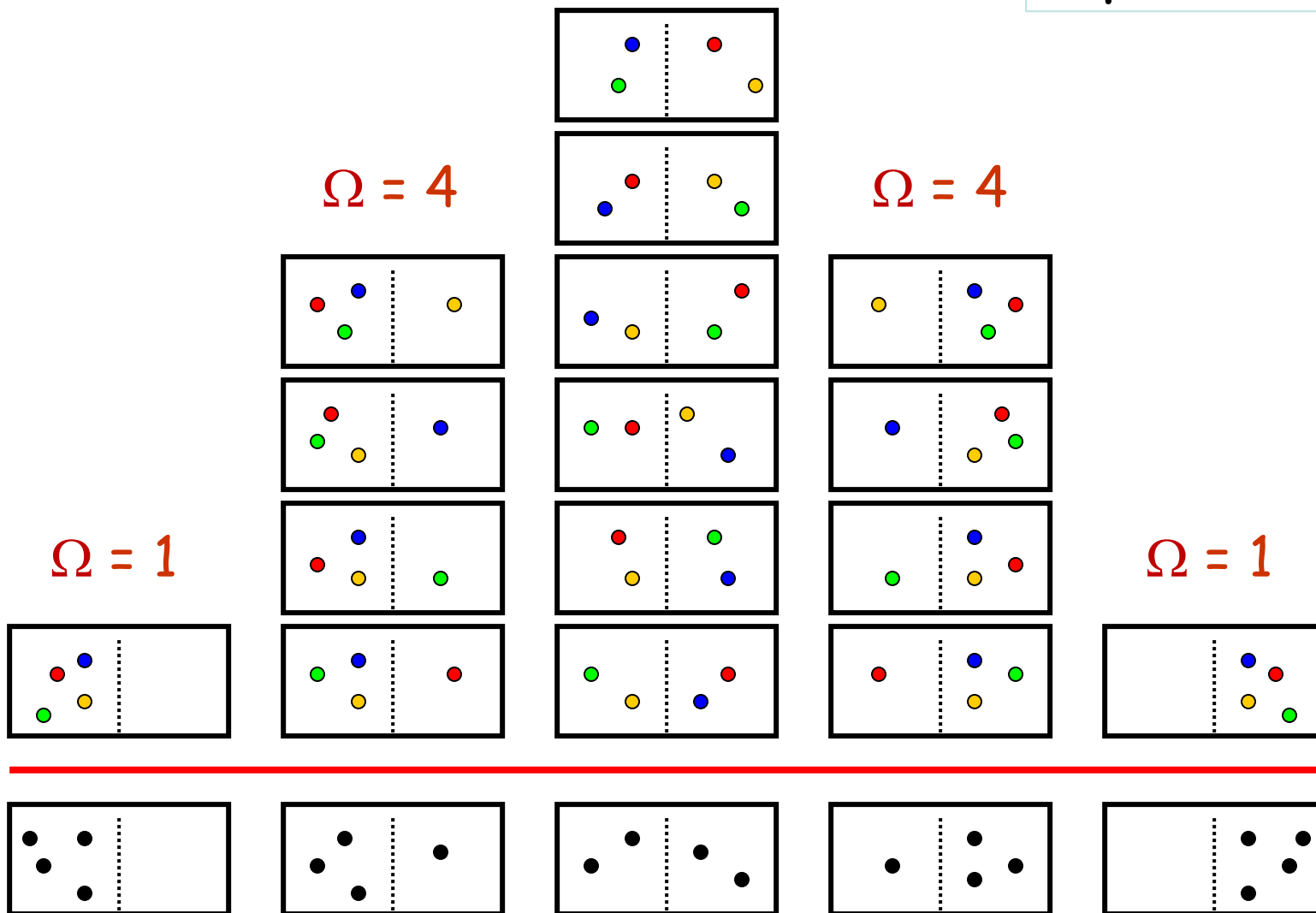
4 partículas

$\Omega = 4$

$\Omega = 4$

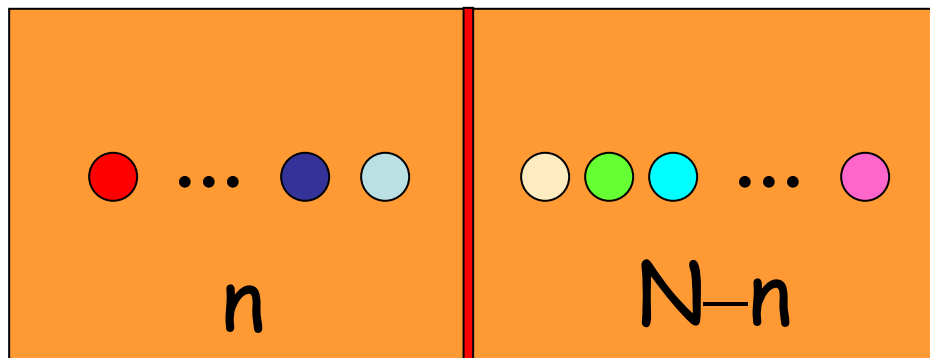
$\Omega = 1$

$\Omega = 1$



Entropia

Cálculo da Multiplicidade



N partículas, das quais n ocupam o lado esquerdo do recipiente e $N - n$ o lado direito.

$\Omega(n, N)$ = multiplicidade do macroestado com n partículas à esquerda e $N - n$ à direita

$$\Omega(n, N) = \frac{N!}{n!(N - n)!}$$

Entropia

Uma característica da multiplicidade é que para um sistema composto por dois subsistemas (1 e 2) de multiplicidades Ω_1 e Ω_2 , a multiplicidade é determinada pelo produto $\Omega_1 \times \Omega_2$. Ou seja, a multiplicidade não é uma grandeza aditiva. Esse "problema" é resolvido pela introdução de uma nova grandeza, a entropia, representada pela letra S definida como

$$S = k \ln \Omega$$

onde k é a constante de Boltzmann, introduzida nessa definição por razões históricas ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$).

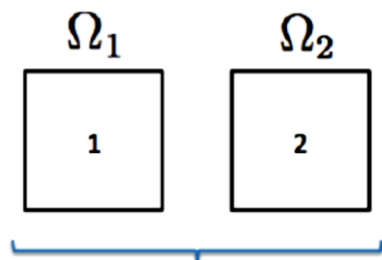
Ω = a multiplicidade é também conhecida como o número de microestados possíveis para o sistema

Entropia

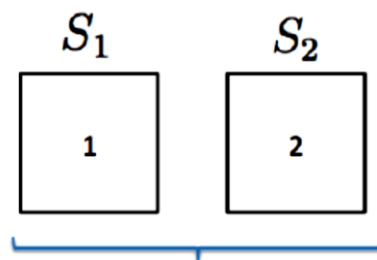


$$\Omega_{1+2} = \Omega_1 \times \Omega_2$$

$$S_{1+2} = S_1 + S_2$$



$$\Omega_{total} = \Omega_1 \times \Omega_2$$



$$S_{Total} = S_1 + S_2$$

$$S_{Total} = k \ln \Omega_{Total}$$

$$S_{Total} = k \ln(\Omega_1 \times \Omega_2)$$

$$S_{Total} = k \ln(\Omega_1 \times \Omega_2)$$

$$S_{Total} = k (\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2)$$

$$S_{Total} = S_1 + S_2$$

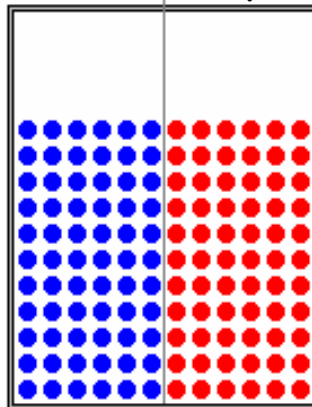
Entropia - 2ª Lei da Termodinâmica

A entropia de um sistema isolado nunca diminui.

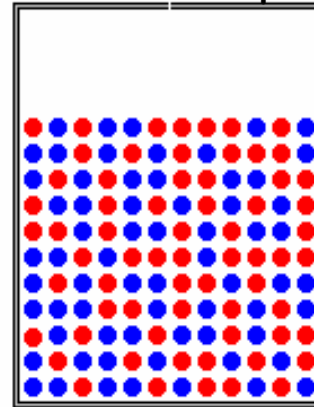
Em qualquer transformação de um sistema isolado,

$$\Delta S \geq 0$$

Baixa entropia



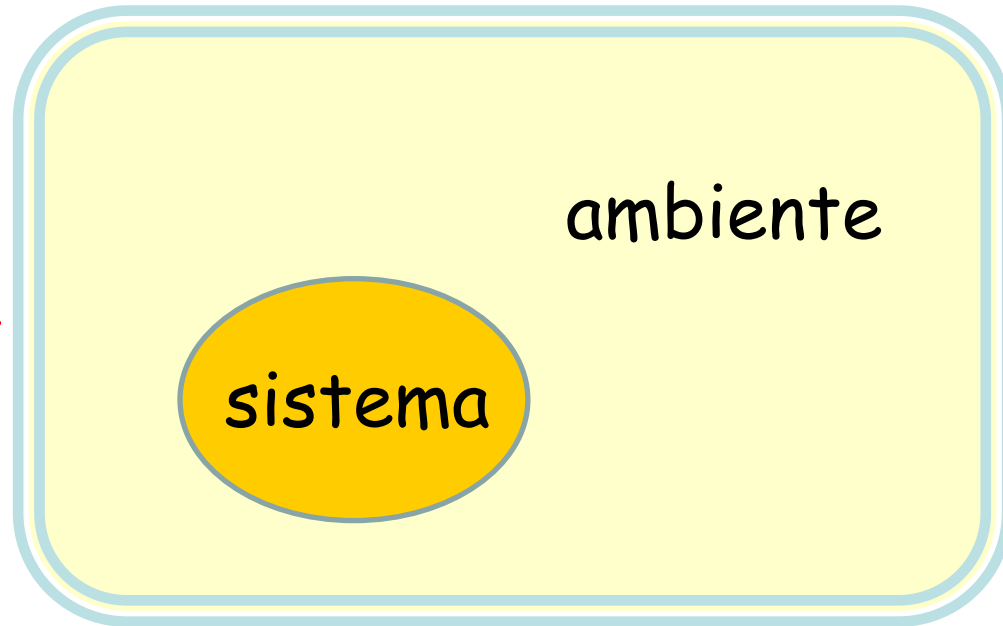
Alta entropia



Entropia - 2ª Lei da Termodinâmica

Sistema, ambiente e 'universo'

'universo'
(isolado)



A entropia de um sistema não-isolado pode diminuir, desde que a do ambiente e do universo aumentem.

Entropia - 2ª Lei da Termodinâmica

Processos reversíveis e irreversíveis

- Reversível: $\Delta S = 0$
- Irreversível: $\Delta S > 0$
- Impossível: $\Delta S < 0$

S é a entropia total do universo.

Entropia

Entropia e o Segundo Princípio da Termodinâmica

"A entropia do Universo aumenta em todos os processos naturais"

Princípio do aumento da entropia:

Em qualquer processo natural entre dois estados de equilíbrio, a variação de entropia do universo (sistema + vizinhanças) deve ser sempre maior ou igual a zero.

Equivalente aos enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius.

$$\Delta S_{tot} \geq 0$$

Processos unicamente reversíveis: $\Delta S_{tot} = 0$

Exemplo 1

Dê exemplos de processos em que a entropia de um sistema diminui, e explique por que a segunda lei da termodinâmica não é violada.

No processo de congelamento de uma amostra de água, a entropia deste sistema diminui, porque a água precisa perder calor para congelar. A segunda lei da termodinâmica não é violada porque a entropia do meio, que recebe o calor cedido pela água, aumenta. Este aumento é maior do que a diminuição, tal que a entropia do sistema + ambiente aumenta.

Exemplo 2

Duas amostras de um gás, inicialmente à mesma temperatura e pressão, são comprimidas de volume V para o volume $V/2$, uma isotermicamente e a outra adiabaticamente. Em qual dos casos a pressão final é maior? A entropia do gás varia durante qualquer um dos processos?

No processo isotérmico a pressão final é:

$$p_o V_o = p \frac{V}{2},$$

$$p = 2p_o.$$

Exemplo 2

No processo adiabático, a pressão final é:

$$p_o V_o^\gamma = p \left(\frac{V}{2} \right)^\gamma,$$

$$p = 2^\gamma p_o.$$

A pressão final é maior no processo adiabático.

A variação da entropia no processo isotérmico é dada por:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V}{V_o},$$

$$\Delta S = -nR \ln 2.$$

No processo adiabático, a entropia não varia, uma vez que ΔQ é nulo neste caso.

Exemplo 3

- Ocorre variação da entropia em movimentos puramente mecânicos?

Sim, por causa da energia térmica produzida pelo atrito.

- Calor é transferido do Sol para a Terra. Mostre que a entropia do sistema Terra-Sol aumenta durante o processo.

O Sol libera calor à alta temperatura e tem a sua entropia diminuída. Já a Terra absorve o calor à temperatura bem mais baixa. A entropia da Terra aumenta no processo e este aumento é maior do que a diminuição da do Sol, tal que a variação da entropia do sistema Terra-Sol é positiva.

Exemplo 4

Um mol de um gás ideal monoatômico, inicialmente à pressão de $5,00 \text{ kN/m}^2$ e temperatura de 600 K expande a partir de um volume inicial $V_i = 1,00 \text{ m}^3$ até $V_f = 2,00 \text{ m}^3$. Durante a expansão, a pressão p e o volume do gás estão relacionados por

$$p = (5,00 \times 10^3) e^{(V_i - V)/a},$$

onde p está em kN/m^2 , V_i e V_f estão em m^3 e $a = 1,00 \text{ m}^3$. Quais são: (a) a pressão final e (b) a temperatura final do gás? (c) Qual o trabalho realizado pelo gás durante a expansão? (d) Qual a variação de entropia do gás durante a expansão? (*Sugestão*: use dois processos reversíveis simples para achar a variação de entropia.)

- (a) Simplesmente substituindo os dados fornecidos na relação dada para a pressão em termos do volume, vem

$$p(V = 2,0 \text{ m}^3) = (5,0 \times 10^3) e^{(1,00 - 2,00)/1,00} = 1,84 \times 10^3 \text{ N/m}^2.$$

- (b) Para a temperatura final tem-se:

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f V_f}{T_f},$$

$$T_f = \frac{(1,84 \times 10^3 \text{ Pa})(2,00 \text{ m}^3)}{(5,00 \times 10^3 \text{ Pa})(1,00 \text{ m}^3)} 600 \text{ K} = 442 \text{ K}.$$

Exemplo 4

Para calcular o trabalho realizado pelo gás, vem:

$$W = \int p dV$$

$$W = p_i \int_{V_i}^V e^{(V_i - V)/a} dV$$

$$W = p_i e^{V_i/a} \left[-a e^{-V/a} \right]_{V_i}^V$$

$$W = p_i a e^{V_i/a} \left[-e^{-V/a} + e^{-V_i/a} \right]$$

$$W = (5,00 \times 10^3)(1,00)e^1 \left[-e^{-2} + e^{-1} \right]$$

$$W = (5,00 \times 10^3) \left[-e^{-1} + 1 \right] = 3,16 \text{ kJ.}$$

Exemplo 4

$$\int e^u du = e^u + c$$

$$w = \int_{v_i}^{v_f} p dv = \int_{v_i}^{v_f} p_i e^{(v_i - v)/a} dv = p_i \int_{v_i}^{v_f} e^{v_i/a} e^{-v/a} dv$$

$$w = p_i e^{v_i/a} \int_{v_i}^v e^{-v/a} dv \quad \text{se } u = -\frac{v}{a}, du = -\frac{1}{a} dv$$

$$w = (-a)p_i e^{v_i/a} \int_{v_i}^v e^{-v/a} \left(-\frac{1}{a}\right) dv = p_i a e^{v_i/a} [-e^{-v/a}]_{v_i}^v$$

$$w = p_i a e^{v_i/a} [-e^{-v/a} + e^{-v_i/a}]$$

$$w = (5,00 \times 10^3)(1,00)e^1 [-e^{-2} + e^{-1}]$$

$$w = (5,00 \times 10^3)(1,00)e^1 [-e^{-1} + e^0] = 3,16kJ$$

Exemplo 4

(d) Para calcular a variação de entropia, consideram-se dois processos sucessivos pelos quais o sistema passa do estado inicial ao final. Começando por um processo isotérmico a $T = 600 \text{ K}$, no qual $\Delta E_{\text{int}} = 0$ e $Q = W$, tem-se

$$Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = (1,0 \text{ mol})(8,314 \text{ J/mol.K})(600 \text{ K}) \ln \frac{2,00}{1,00} = 3458 \text{ J}.$$

$$\Delta S_I = \frac{Q}{T} = 5,76 \text{ J/K}.$$

Considere-se agora um processo isocórico, no qual a pressão e a temperatura chegam aos valores finais:

$$W = 0 \quad \text{e} \quad Q = nC_v \Delta T,$$

$$\Delta S_{II} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = nC_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T},$$

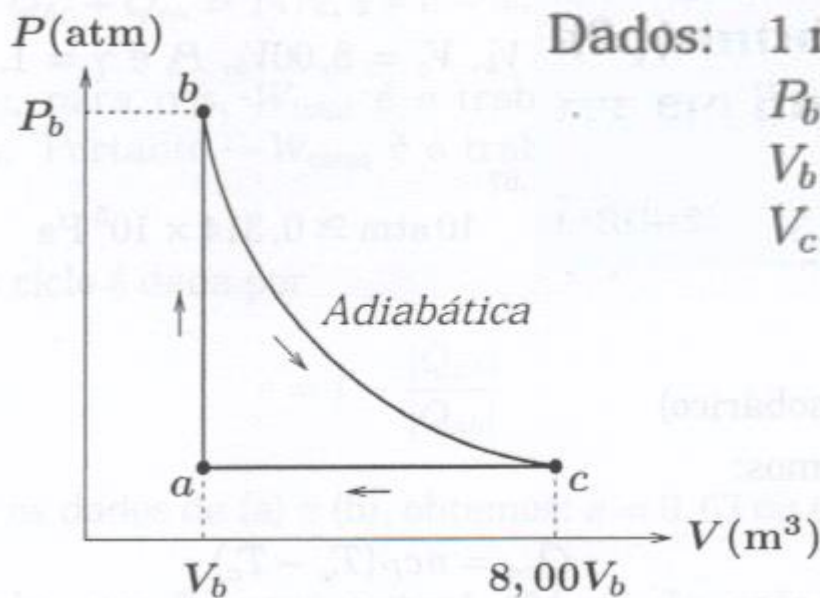
$$\Delta S_{II} = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} = (1,0 \text{ mol}) \left(\frac{3}{2} R \right) \ln \frac{442}{600} = -3,81 \text{ J/K}.$$

A variação de entropia é então

$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} = 5,76 - 3,81 = 1,95 \text{ J/K}.$$

Exemplo 5

Um mol de um gás ideal monoatômico passa pelo ciclo mostrado na figura. O processo bc é uma expansão adiabática; $P_b = 10,0 \text{ atm}$. $V_b = 1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, e $V_c = 8,00V_b$. Calcule: (a) O calor adicionado ao gás; (b) O calor cedido pelo gás; (c) O trabalho realizado pelo gás; (d) A eficiência do ciclo.



Dados: 1 mol de gás monoatômico ideal ($n = 1$)

$$P_b = 10,0 \text{ atm} = 10,13 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_b = 1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_c = 8,00V_b$$

Exemplo 5

Processo: $a \rightarrow b$ (isocórico)

$$Q_{ab} = nc_V(T_b - T_a) \quad (1.1)$$

Para um gás ideal monoatômico, temos:

$$c_V = \frac{3}{2}R \quad (1.2)$$

$$PV = nRT \quad (1.3)$$

De (1.3), obtemos:

$$(P_b - P_a)V_b = nR(T_b - T_a) \quad (1.4)$$

Substituindo-se (1.4) e (1.2) em (1.1), encontramos:

$$Q_{ab} = \frac{3}{2}V_b(P_b - P_a) \quad (1.5)$$

Para calcularmos Q_{ab} falta P_a . Vamos encontrá-lo a seguir.

Processo: $b \rightarrow c$ (adiabático)

$$PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_b V_b^\gamma = P_c V_c^\gamma = P_a V_c^\gamma \Rightarrow P_a = \left(\frac{V_b}{V_c}\right)^\gamma P_b$$

Substituindo-se os dados de V_b , $V_c = 8,00V_b$, P_b e $\gamma = 1,67$ (gás ideal monoatômico), obtemos:

$$P_a \cong \left(\frac{1}{8}\right)^{1,67} 10 \text{ atm} \cong 0,314 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Exemplo 5

Processo: $c \rightarrow a$ (isobárico)

Neste caso temos:

$$Q_{ca} = nc_P(T_a - T_c) \quad (1.7)$$

$$c_P = \frac{5}{2}R \quad (1.8)$$

De (1.3) obtemos:

$$P_c(V_a - V_c) = nR(T_a - T_c) \quad (1.9)$$

onde $P_c = P_a$.

Substituindo-se (1.9) e (1.8) em (1.7), encontramos:

$$Q_{ca} = \frac{5}{2}P_a(V_a - V_c) \quad (1.10)$$

Exemplo 5

(a) O calor é adicionado ao sistema no processo ab , onde há um aumento da pressão mantendo-se o volume constante.

Substituindo-se os dados em (1.5), temos:

$$Q_{ab} = \frac{3}{2} 1,00 \times 10^{-3} (10,13 \times 10^5 - 0,314 \times 10^5)$$

$$Q_{ab} = 1472,4 \text{ J}$$

(b) No processo $b \rightarrow c$, que é adiabático não há troca de calor. Portanto, o calor cedido pelo sistema ocorre no processo $c \rightarrow a$.

Substituindo-se os dados em (1.10), temos:

$$Q_{ca} = \frac{5}{2} 0,314 \times 10^5 (1 - 8) 1,00 \times 10^{-3}$$

$$Q_{ca} = -549,5 \text{ J}$$

Exemplo 5

(c) No ciclo completo a variação da energia interna é nula, logo temos a condição:

$$W_{\text{total}} = -Q_{\text{total}}$$

Temos que:

$$-W_{\text{total}} = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ca} = 1472,4 + 0 - 549,5 \quad \text{ou} \quad -W_{\text{total}} = 922,9 \text{ J}$$

Lembramos que, para nós, W_{total} é o trabalho realizado sobre o sistema pela sua vizinhança. Portanto, $-W_{\text{total}}$ é o trabalho realizado pelo sistema sobre a vizinhança.

(d) A eficiência do ciclo é dada por

$$e = 1 - \frac{|Q_{ca}|}{|Q_{ab}|}$$

Substituindo-se os dados de (a) e (b), obtemos: $e = 0,63$ ou 63% .

Exemplo 6

Para fazer gelo, um freezer extrai 42 kcal de calor de um reservatório à temperatura de -12°C em cada ciclo. O coeficiente de performance do freezer é 5,7. A temperatura do ambiente é 26°C . (a) Quanto calor, por ciclo, é rejeitado para o ambiente? (b) Qual a quantidade de trabalho por ciclo, necessária para manter o freezer em funcionamento?

Dados: $Q_F = 42 \text{ kcal} = 175,81 \text{ kJ}$ ($1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$)
(Q_F = calor extraído de um reservatório de baixa temperatura)
 $T_F = -12^\circ\text{C}$ (dentro do freezer)
 $T_Q = +26^\circ\text{C}$ (temperatura fora do freezer — ambiente)
 $K = 5,7$ (coeficiente de performance)

Exemplo 6

Temos que:

$$K = \frac{|Q_F|}{|W|} = \frac{|Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|} \quad (2.1)$$

(a) Da expressão (2.1), podemos obter o calor rejeitado para o exterior do freezer onde a temperatura é T_Q , ou seja:

$$|Q_Q| = \frac{|Q_F|}{K} + |Q_F| \quad (2.2)$$

Substituindo-se os dados, obtemos: $|Q_Q| = 206,65 \text{ kJ} = 49,37 \text{ kcal}$.

Exemplo 6

(b) Da expressão (2.1), temos:

$$|W| = \frac{|Q_F|}{K} \quad (2.3)$$

Substituindo-se em (4.3) os dados de $|Q_Q|$ e K , obtemos:

$$|W| = 30,84 \text{ kJ} = 7,37 \text{ kcal}$$

Exemplo 7

Num reator nuclear de fusão hipotético, o combustível é o deutério (D) gasoso à temperatura de $7 \times 10^8 \text{ K}$. Se este gás pudesse ser usado para operar uma máquina térmica ideal com $T_F = 100^\circ\text{C}$, qual seria a sua eficiência?

A eficiência térmica de uma máquina ideal é dada por:

$$e = 1 - \frac{T_F}{T_Q} \quad \text{onde } T_F \text{ e } T_Q \text{ são expressas em kelvin.}$$

Dados: $T_F = 100^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K}$

$T_Q = 7 \times 10^8 \text{ K}$

lembramos que: $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$

Substituindo-se estes dados na expressão da eficiência, obtemos

$$e = 0,999999466 \quad \text{ou} \quad 99,9999466\%$$

Se isto fosse possível, teríamos uma máquina térmica com uma eficiência muito perto do ideal.

Exemplo 8

Um aparelho que liquefaz hélio num aposento de 300 K. Se o hélio dentro do aparelho está a 4,0 K, qual é a razão mínima entre o calor rejeitado para o aposento e o removido do hélio?

Dados: $T_F = 4 \text{ K}$
 $T_Q = 300 \text{ K}$

Exemplo 8

Este aparelho opera como um refrigerador, logo o seu coeficiente de performance é dado por:

$$K = \frac{|Q_F|}{|W|} = \frac{|Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|} = \frac{1}{\frac{|Q_Q|}{|Q_F|} - 1} \quad (4.1)$$

Como se trata de um gás ideal, temos que:

$$\frac{|Q_Q|}{|Q_F|} = \frac{T_Q}{T_F} \quad (4.2)$$

Substituindo-se (4.2) em (4.1), obtemos:

$$K = \frac{1}{\frac{T_Q}{T_F} - 1} \quad (4.3)$$

Podemos ver que o maior valor de K ocorre quando $\frac{|Q_Q|}{|Q_F|}$ ou $\frac{T_Q}{T_F}$ for mínimo. No nosso caso, temos que:

$$\left(\frac{|Q_Q|}{|Q_F|} \right)_{\text{mínimo}} = \frac{T_Q}{T_F} = \frac{300}{4} = 75$$

Exemplo 9

Um condicionador de ar ideal e reversível retira calor de um quarto a 70°F ($21,11^{\circ}\text{C}$) e o transfere para o ambiente, que está a 96°F ($35,56^{\circ}\text{C}$). Para cada joule de energia elétrica necessária para operar o condicionador de ar, quantos joules de calor são removidos do quarto?

Um condicionador ideal funciona como um refrigerador ideal. Portanto, seu coeficiente de performance ou de desempenho é dado por:

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

Dados: $T_F = 21,11^{\circ}\text{C} = 294,26\text{ K}$
 $T_Q = 35,56^{\circ}\text{C} = 308,71\text{ K}$

Exemplo 9

Substituindo-se estes dados na expressão de K , obtemos:

$$K = 20,36$$

Da expressão de K , podemos escrever:

$$|Q_F| = K |W|$$

Assim, se $|W| = 1 \text{ J}$, temos: $|Q_F| = 20,36 \text{ J} = 4,86 \text{ cal}$.

Exemplo 10

Numa bomba térmica, o calor do ambiente a -5°C é transferido para um aposento a 17°C , com a energia sendo fornecida por um motor elétrico. Quantos joules de calor serão injetados no aposento, para cada joule de energia elétrica consumido? Suponha uma bomba térmica ideal.

Dados: $T_F = -5^{\circ}\text{C} = 268,15\text{ K}$

$$T_Q = 17^{\circ}\text{C} = 290,15\text{ K}$$

$$W = 1\text{ J}$$

$$Q_Q = ?$$

Exemplo 10

Podemos usar a definição do coeficiente de desempenho para um refrigerador ideal,

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

Substituindo-se os dados, obtemos: $|Q_F| = 12,1886 \text{ J}$.

Temos que: $|W| = |Q_Q| - |Q_F|$ ou $|Q_Q| = |W| + |Q_F|$.

Substituindo-se os dados de $|W|$ e de $|Q_F|$, obtemos: $|Q_Q| = 13,19 \text{ J}$.

Exemplo 11

Uma barra de latão está em contato com um reservatório térmico a 130°C em um dos extremos e no outro com um reservatório a $24,0^{\circ}\text{C}$. (a) Calcule a variação total de entropia causada pela condução de 1200 cal através da barra. (b) A entropia da barra muda durante o processo?

Dados: $T_Q = 130^{\circ}\text{C} = 403,15\text{ K}$

$$T_R = 24^{\circ}\text{C} = 297,15\text{ K}$$

$$Q_{\text{condução}} = 1200\text{ cal}$$

Exemplo 11

(a)

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_Q &= \frac{Q}{T_Q} = \frac{-1200}{403,15} = -2,98 \text{ cal/K} \\ \Delta S_F &= \frac{Q}{T_F} = \frac{1200}{297,15} = +4,04 \text{ cal/K} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \Delta S_{\text{total}} &= \Delta S_Q + \Delta S_F \\ &= 1,06 \text{ cal/K} > 0 \end{aligned}$$

(b) A barra de latão não absorve calor, ela apenas o conduz. Assim:

$$Q_{\text{barra}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{barra}} = 0$$

Exemplo 12

Calcular a variação de entropia de 1kg de água que é aquecido de 0 °C até 100 °C.

Dados: $m = 1 \text{ kg}$ (massa de água)

$$T_i = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$T_f = 100^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K}$$

$$c'_P = 4190 \text{ J/kg K}$$

Exemplo 12

Quando uma massa de água m é aquecida a pressão constante, o calor absorvido δQ está relacionado com a variação da temperatura dT por:

$$\delta Q = mc'_P dT$$

Neste caso, a variação infinitesimal de entropia é dada por:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = mc'_P \frac{dT}{T}$$

A variação de entropia num intervalo finito, onde a temperatura varia de T_i a T_f , será calculada da seguinte forma:

$$\Delta S = mc'_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc'_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Substituindo-se os dados nesta expressão, obtemos finalmente:

$$\Delta S = 1307,11 \text{ J/K}$$

Exemplo 13

Um cubo de gelo de 10 g a -10°C é colocado num lago que está a 15°C . Calcule a variação de entropia do sistema quando o cubo de gelo atingir o equilíbrio térmico com o lago. O calor específico do gelo é $0,50 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$. Sugestão: O cubo de gelo afetará a temperatura do lago?

A temperatura final de equilíbrio será, com uma ótima aproximação, igual a temperatura do lago, ou seja: $T_f = 15^\circ\text{C} = 288,15 \text{ K}$.

Demais dados: $m = 10 \text{ g}$

$$T_i = -10^\circ\text{C} = 263,15 \text{ K}$$

$$c'_{\text{gelo}} = 0,50 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$c'_{\text{água}} = 1,00 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

Preparação das expressões: $Q = mc'\Delta T \Rightarrow dQ = mc'dT$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = mc' \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc' \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Exemplo 13

Processo de aquecimento do gelo até $T_f = 0^\circ\text{C}$:

$$T_i = -10^\circ\text{C} = 263,15\text{ K}$$

$$T_f = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{gelo}} = 10\text{ g} \times (0,50\text{ cal/g K}) \ln \frac{273,15}{263,15} = 0,187\text{ cal/g K} \quad (\Delta T = 10\text{ K})$$

Processo de **fusão** do gelo:

$$\Delta S_{\text{liquefação}} = \frac{Q_L}{T(^{\circ}\text{C})} = \frac{mL_F}{T} = \frac{10\text{ g} \times 80\text{ cal/g}}{273,15\text{ K}} = 2,929\text{ cal/K} \quad (\Delta T = 0)$$

Exemplo 13

Processo de aquecimento da água até $T_f = 15^\circ\text{C} = 288,15\text{ K}$ (gelo derretido):

$$T_i = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$$

$$T_f = 15^\circ\text{C} = 288,15\text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{água}} = 10\text{ g} \times (1,00\text{ cal/g K}) \ln \frac{288,15}{273,15} = 0,535\text{ cal/g K} \quad (\Delta T = 15\text{ K})$$

Variação da entropia do lago:

$$\Delta S_{\text{lago}} = \frac{-Q}{T_f} = \frac{-(10 \times 0,50 \times 10 + 10 \times 80 + 10 \times 1 \times 15)}{288,15} = -3,470\text{ cal/K}$$

A variação da entropia total do sistema é dada por:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{gelo}} + \Delta S_{\text{água}} + \Delta S_{\text{liquefação}} + \Delta S_{\text{lago}} = +0,181\text{ cal/K} > 0$$

Exemplo 14

Uma usina termoeletrica moderna opera com vapor de água superaquecido, a temperatura da ordem de 500°C , e é resfriada com água de rio, tipicamente a 20°C . Devido a inúmeros tipos de perdas, a eficiência máxima que se consegue atingir na prática é da ordem de 40%. Que fração da eficiência máxima idealmente possível para esses valores isto representa?

A eficiência ou rendimento máximo seria conseguido se a usina operasse como uma máquina de Carnot. Assim,

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

Substituindo-se os dados $T_F = 20^{\circ}\text{C} = 293\text{ K}$ e $T_Q = 500^{\circ}\text{C} = 773\text{ K}$ (fizemos uma conversão aproximada), obtemos:

$$e_{\text{Carnot}} = 0,621$$

Assim, temos:

$$100\% \text{ ————— } 0,621$$

$$x \text{ ————— } 0,40$$

e, portanto: $x = 64,4\%$.

Exemplo 15

Uma pedra de 5 kg cai de uma altura de 6 m e fica em repouso sobre o solo depois da colisão. Se a pedra, o solo e a atmosfera estiverem inicialmente a 300 K, calcular a variação da entropia do universo nesse processo.

Dados: $m = 5 \text{ kg}$
 $T = 300 \text{ K}$
 $h = 6 \text{ m}$
 $g = 9,8 \text{ m/s}^2$

A variação da entropia do universo, supondo que toda energia potencial gravitacional seja transformada em calor, pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mgh}{T}$$

Substituindo-se os dados fornecidos nesta expressão, obtemos:

$$\Delta S_{\text{universo}} = 0,98 \text{ J/K} \sim 1 \text{ J/K}$$

Exemplo 16

(a) Qual a variação de entropia de 1,0 kg de gelo que se funde a 0 °C e 1 atm? (b) Qual a variação de entropia de 1,0 kg de água líquida que se transforma em vapor de água a 100 °C e sob a pressão de 1 atm?

Dados: $m_{\text{gelo}} = m_{\text{água líquida}} = m = 1,0 \text{ kg}$
 $L_V = 2257 \text{ kJ/kg} = 2257000 \text{ J/kg}$
 $L_F = 333,0 \text{ kJ/kg} = 333000 \text{ J/kg}$
Pressão (ambos a 1 atm)
 $T_{\text{fusão}} = 0 \text{ °C} = 273,15 \text{ K} = T_F$
 $T_{\text{vaporização}} = 100 \text{ °C} = 373,15 \text{ K} = T_V$

A expressão para a variação da entropia é a seguinte:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Exemplo 16

(a) No caso da fusão do gelo, temos:

$$\Delta S_{\text{fusão}} = \frac{mL_F}{T_F} = 1219,11 \text{ J/K}$$

(b) No caso da vaporização da água, temos:

$$\Delta S_{\text{vaporização}} = \frac{mL_V}{T_V} = 6048,51 \text{ J/K}$$

Destes dois resultados, podemos observar que:

$$\Delta S_{\text{vaporização}} \gg \Delta S_{\text{fusão}}$$

ou, de forma mais direta,

$$\Delta S_{\text{vaporização}} \sim 5\Delta S_{\text{fusão}}$$

Nas transformações de 1 kg de água na forma de gelo em líquido e de 1 kg de água líquida em vapor, este segundo processo causa uma maior desorganização (desordem) no sistema.