Segunda Lei da Termodinâmica

- Viabilidade de Transformações
  - Primeira Lei: insuficiente
  - Exemplos:
    - pedra *descendo* ou *subindo* uma ladeira
    - barra de metal com uma *ponta quente e outra fria* ou barra com temperatura *uniforme*
  - A Primeira Lei é obedecida nos dois sentidos, mas apenas um é viável.

Segunda Lei da Termodinâmica

- Enunciado de Clausius:

  "Calor jamais flui espontaneamente de um reservatório de menor temperatura para um de maior temperatura."

- Outra forma de enunciado:

  "Processos irreversíveis aumentam a entropia do universo."

  - Este enunciado, que utiliza a função entropia é particularmente útil na realização de cálculos termodinâmicos que permitem a identificação dos estados de equilíbrio dos sistemas e viabilidade das transformações.

"Processos irreversíveis aumentam a entropia do universo."

- Para compreender a relação matemática da Segunda Lei com a função entropia é necessário conhecer:
  - Consequências do Ciclo de Carnot:
    - w_{max} *vs* w_{rev}; Q_1, Q_2, T_1 e T_2
  - A função termodinâmica S, denominada Entropia definida por:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

  - Processos reversíveis
  - Processos irreversíveis
  - Degradação
  - Expressão matemática para a Segunda Lei

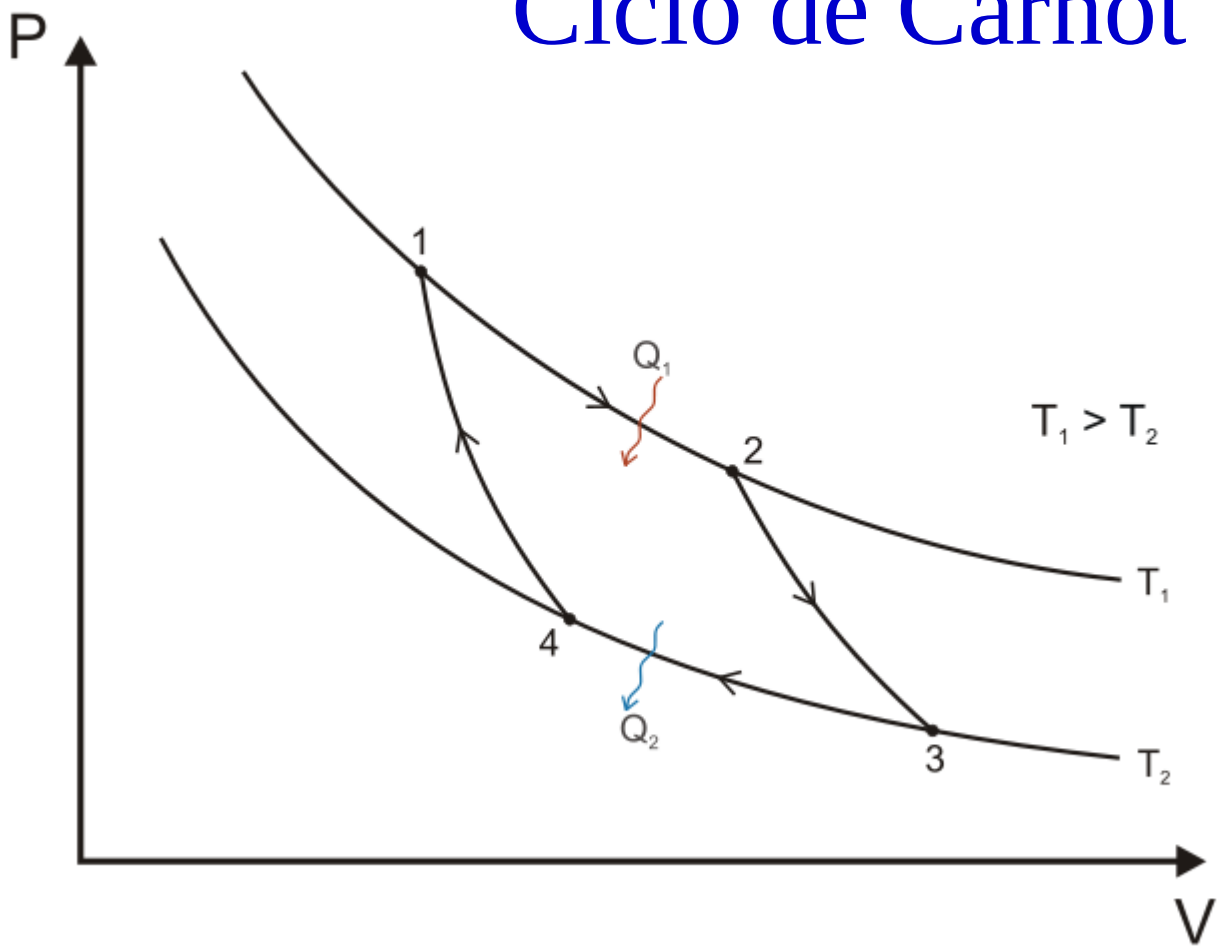
Ciclo de Carnot

Um **Ciclo de Carnot** é um ciclo reversível constituído por **duas adiabáticas** e **duas isotermas**, onde a isoterma $\mathbf{T_1}$ **absorve*** calor $\mathbf{Q_1}$ e a isoterma $\mathbf{T_2}$ **cede**** calor $\mathbf{Q_2}$, com $\mathbf{T_1 > T_2}$.

* de um reservatório de maior temperatura

** de um reservatório de menor temperatura

Ciclo de Carnot



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Carnot_cycle_p-V_diagram.svg
em 12/março/2011

Etapas no Ciclo de Carnot

1. Expansão reversível isotérmica do gás na temperatura T_1 (isotérmica com absorção de calor). T_1 é a temperatura mais alta do ciclo de Carnot. Nesta etapa o sistema – gás – *realiza trabalho sobre o ME* (meio externo). A expansão ocorre devido a absorção de Q_1 de um reservatório de alta temperatura.

2. Expansão isoentrópica (adiabática e reversível). Nesta etapa o sistema – gás – está termicamente isolado, *não recebe nem troca calor com o ME* . O sistema expande *realizando trabalho sobre o ME*.
   Isso acarreta a diminuição da temperatura para T_2.

Etapas no Ciclo de Carnot

3. Compressão reversível isotérmica do gás na temperatura T_2 (isotérmica com liberação de calor). T_2 é a temperatura mais baixa do ciclo de Carnot. Nesta etapa o sistema – gás – *recebe trabalho do ME*. A compressão ocorre com a liberação de Q_2 para um reservatório de baixa temperatura.

4. Compressão isoentrópica (adiabática e reversível). Nesta etapa o sistema – gás – está termicamente isolado, *não recebe nem troca calor com o ME* . O sistema comprime *recebendo trabalho do ME*. Isso acarreta o aumento da temperatura para T_1.

Ciclo de Carnot

Um **Ciclo de Carnot** é um ciclo reversível constituído por **duas adiabáticas** e **duas isotermas**, onde a isoterma $\mathbf{T_1}$ **absorve** calor $\mathbf{Q_1}$ e a isoterma $\mathbf{T_2}$ **cede** calor $\mathbf{Q_2}$, com $\mathbf{T_1 > T_2}$.

Aqui entra o enunciado de Clausius; daí surgem as consequências:

$$W_{max} = W_{rev}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

e, posteriormente, a relação entre ***ΔS*** *e a* ***2ª. Lei da Termodinâmica****.*

Consequência:

A função termodinâmica S, denominada Entropia e definida por:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

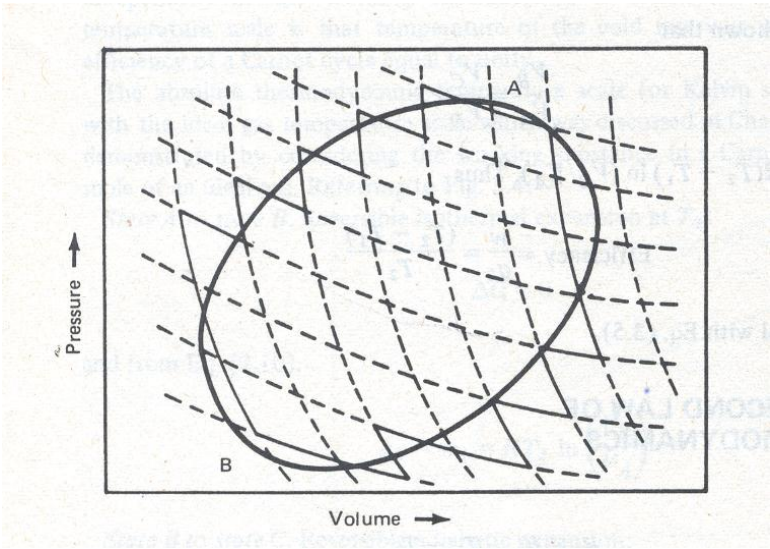
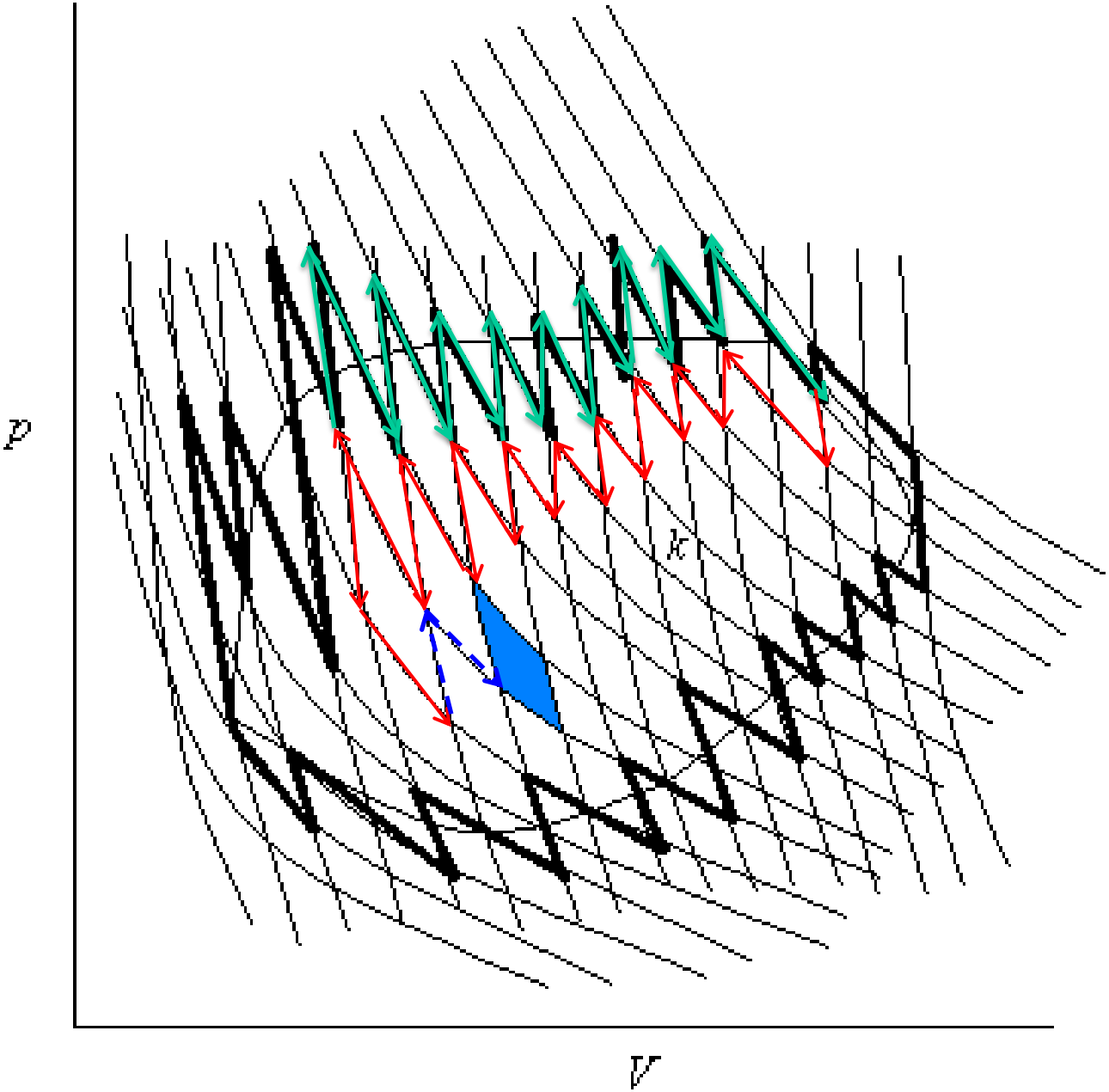


Figura extraída da obra de: GASKELL, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Tokyo, Mc-Graw-Hill Kogakusha, 1973, p.56 (Fig. 3.6).

Surge da aplicação de ciclos de Carnot, como processo alternativo (de cálculo) para realização da transformação do sistema.

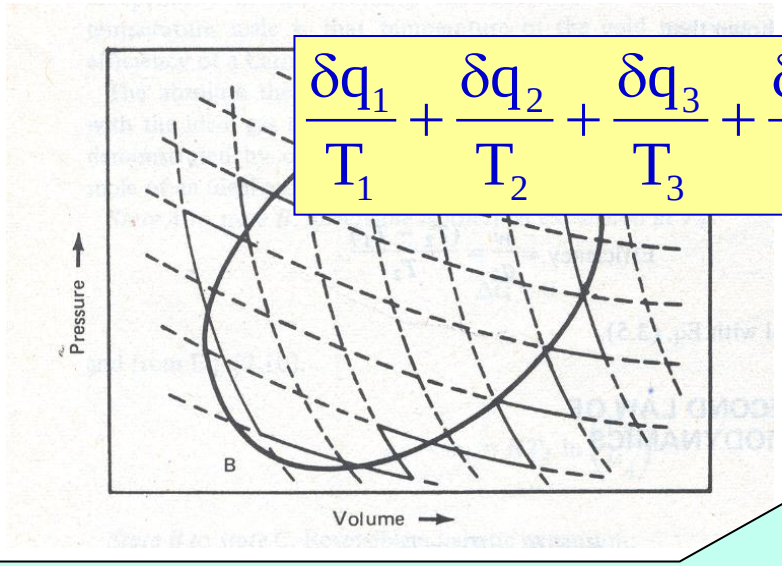


http://www.chem.arizona.edu/~salzmanr/480a/480ants/2ndlaw2/2ndlaw2.html
em 11/mar/2011.

Consequência:

A função termodinâmica S, denominada Entropia e definida por:

$$\frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} + \frac{\delta q_3}{T_3} + \frac{\delta q_4}{T_4} + \ldots = 0$$



$$\frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} + \frac{\delta q_3}{T_3} + \frac{\delta q_4}{T_4} + \ldots = \sum \frac{\delta q_{rev}}{T} = \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} =$$

$$\oint dS = 0$$

Quando a equação diferencial tem integral num ciclo nula, a função é diferencial exata e, portanto, é função termodinâmica.

"Processos irreversíveis aumentam a entropia do universo."

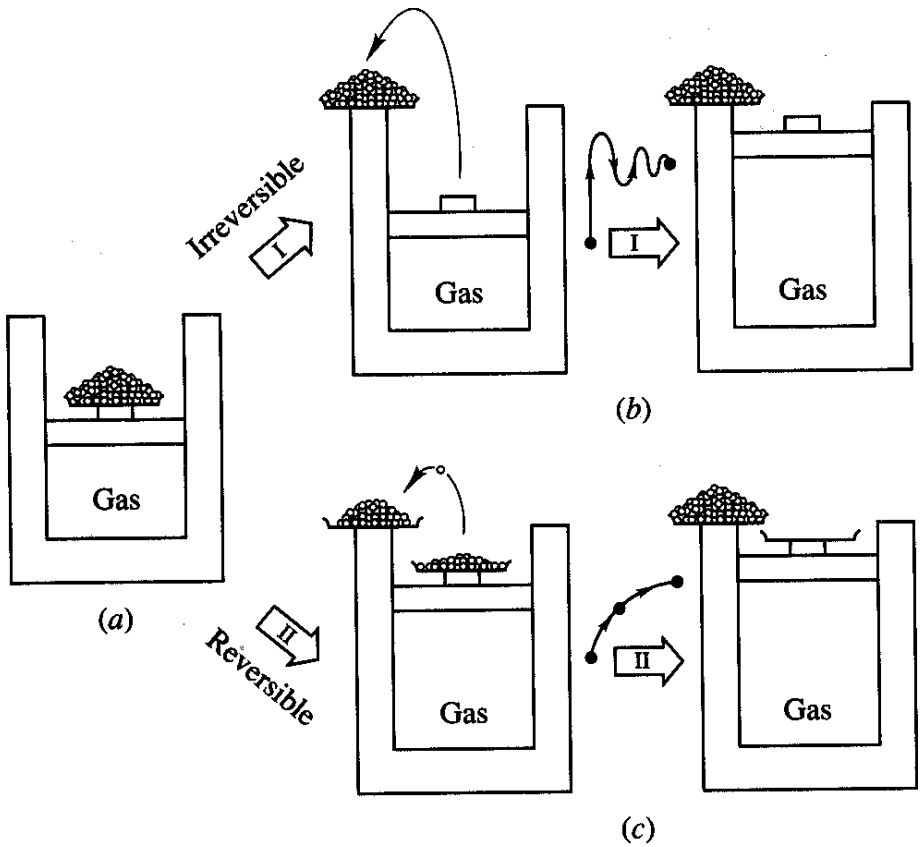
- Para compreender a relação matemática da Segunda Lei com a função entropia é necessário conhecer:
  - Consequências do Ciclo de Carnot:
    - w_{max} *vs* w_{rev}; Q_1, Q_2, T_1 e T_2
  - A função termodinâmica S, denominada Entropia definida por:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

  - Processos reversíveis
  - Processos irreversíveis
  - Degradação
  - Expressão matemática para a Segunda Lei

Consequência:

Processos Reversíveis, Processos Irreversíveis



$\Delta S_{UNIV} \neq 0$

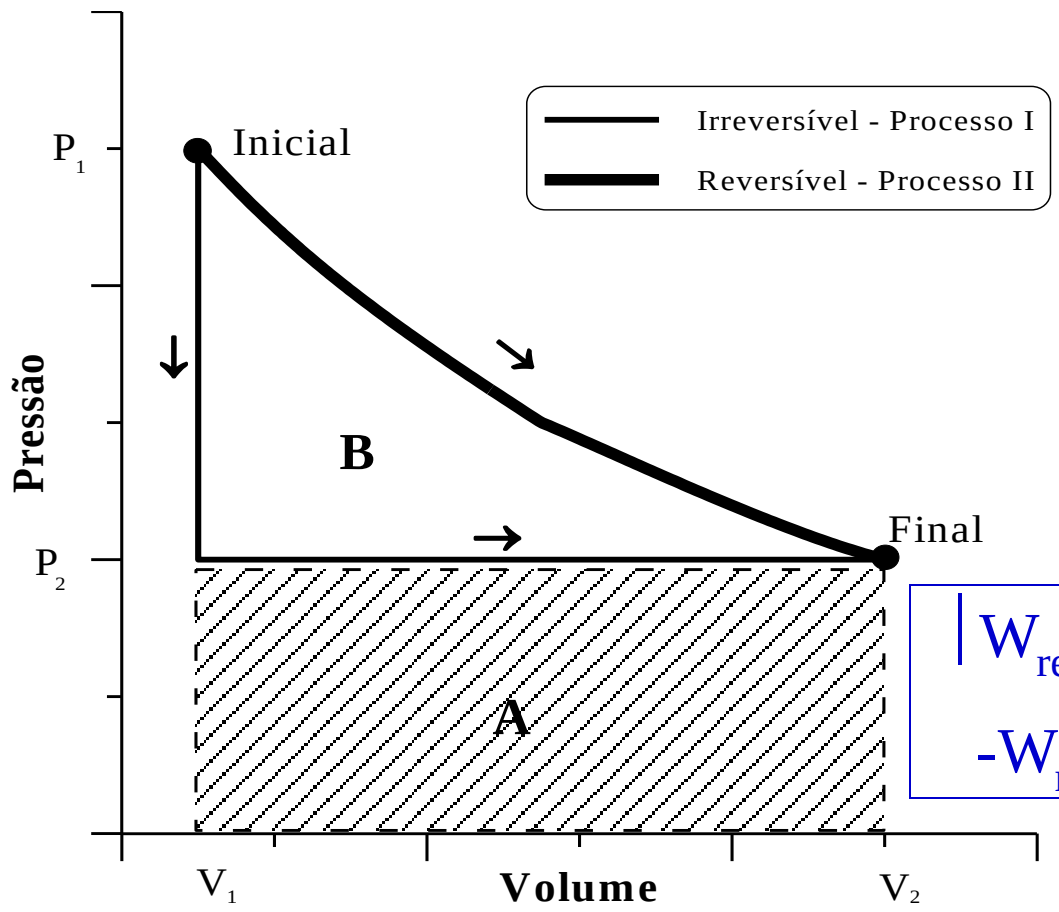
Ocorrem: ∇T; ∇c_i; J_Q; J_i

Não ocorrem: ∇T; ∇c_i; J_Q; J_i

$\Delta S_{UNIV} = 0$

Consequência:

Degradação



$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}\, dV$$

$$|W_{rev}| \rangle |W_{irrev}|$$

$$A + B \rangle A$$

$$|W_{rev}| - |W_{irrev}| = \text{Degradação} > 0$$

$$-W_{rev} + W_{irrev} = \text{Degradação} > 0$$

Consequência:

Degradação

Em termos da função Q

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = Q_{irrev} + W_{irrev}$$

$$Q_{rev} - Q_{irrev} + W_{rev} - W_{irrev} = 0$$

$$\mathbf{Q_{rev} - Q_{irrev} = -W_{rev} + W_{irrev} = Degradação = Q' > 0}$$

$$\mathbf{Q_{rev} - Q_{irrev} = Q' > 0}$$

$$\mathbf{Q' > 0}$$

Q' também é chamado *"calor não compensado"*

Consequência:

Expressão matemática da Segunda Lei em termos da função entropia

"Um sistema ***adiabático*** *que realiza uma transformação espontânea, ou seja, por um processo irreversível, tem sua entropia aumentada."*

"Processos irreversíveis aumentam a entropia do ***universo****".*

"Transformações espontâneas aumentam a entropia do ***universo****".*

Consequência:

Partindo da expressão de degradação em termos da função Q:

$$\mathbf{Q_{rev} - Q_{irrev} = Q' > 0}$$

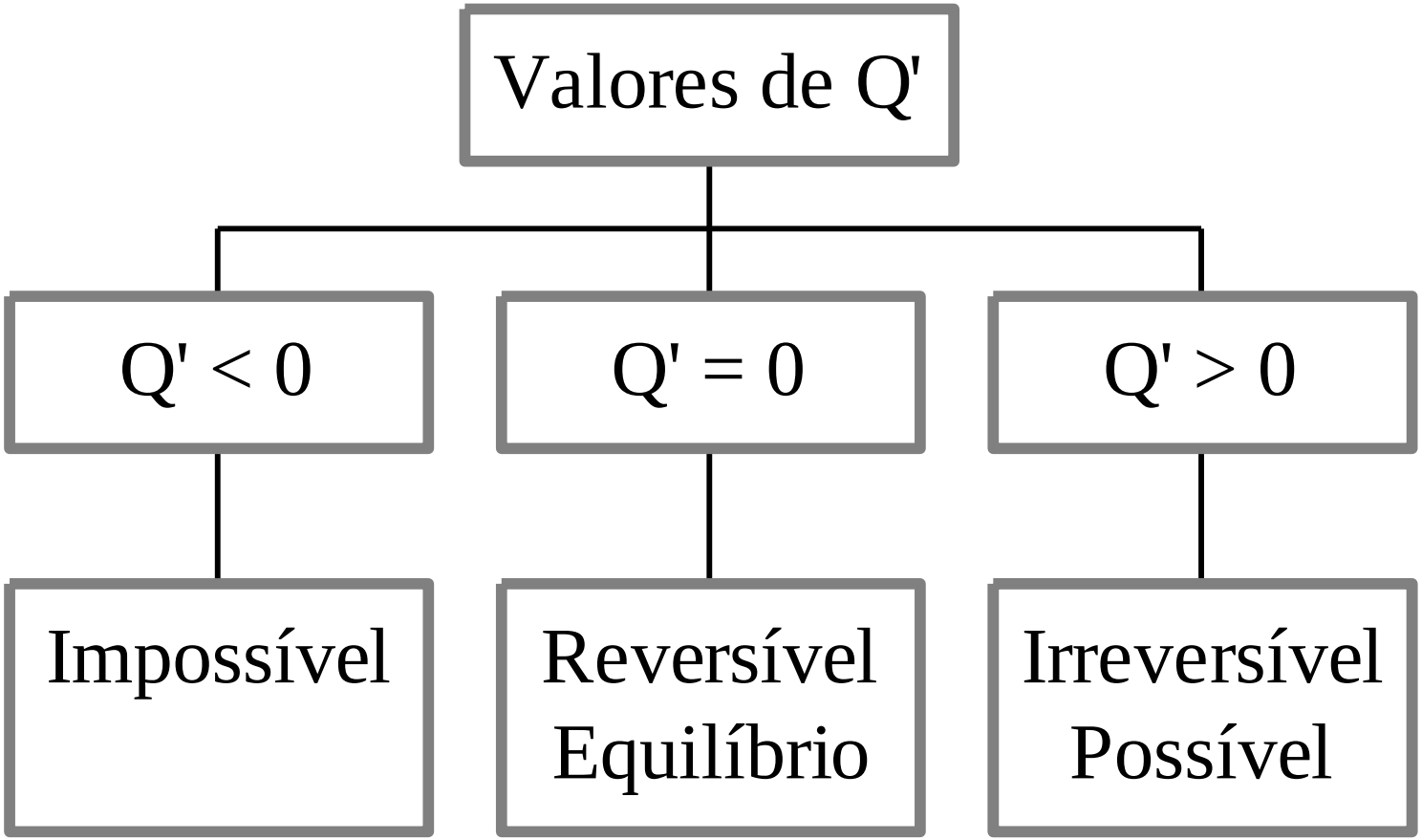
$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} \rangle \; 0$$

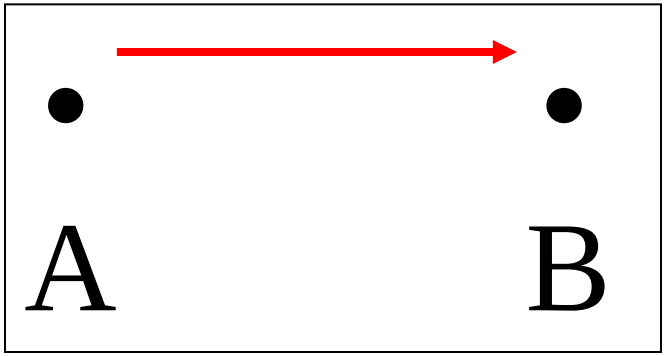
$$\int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T} - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta q'}{T} \rangle \; 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} \rangle \; 0$$

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} \rangle\ 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} \rangle\ 0$$



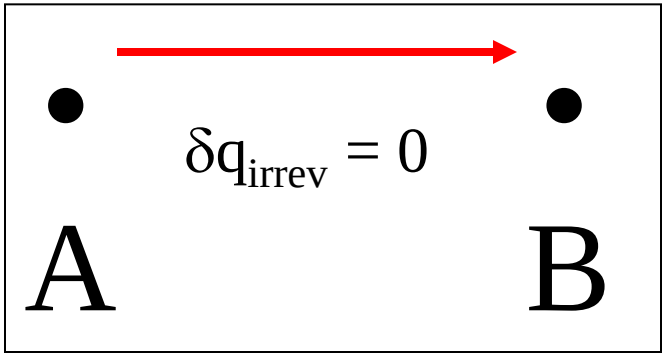


$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} \rangle 0$$

Para a transformação $A \rightarrow B$

quando o processo é irreversível e adiabático:

$$\delta q_{irrev} = 0$$



$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} \rangle\ 0$$

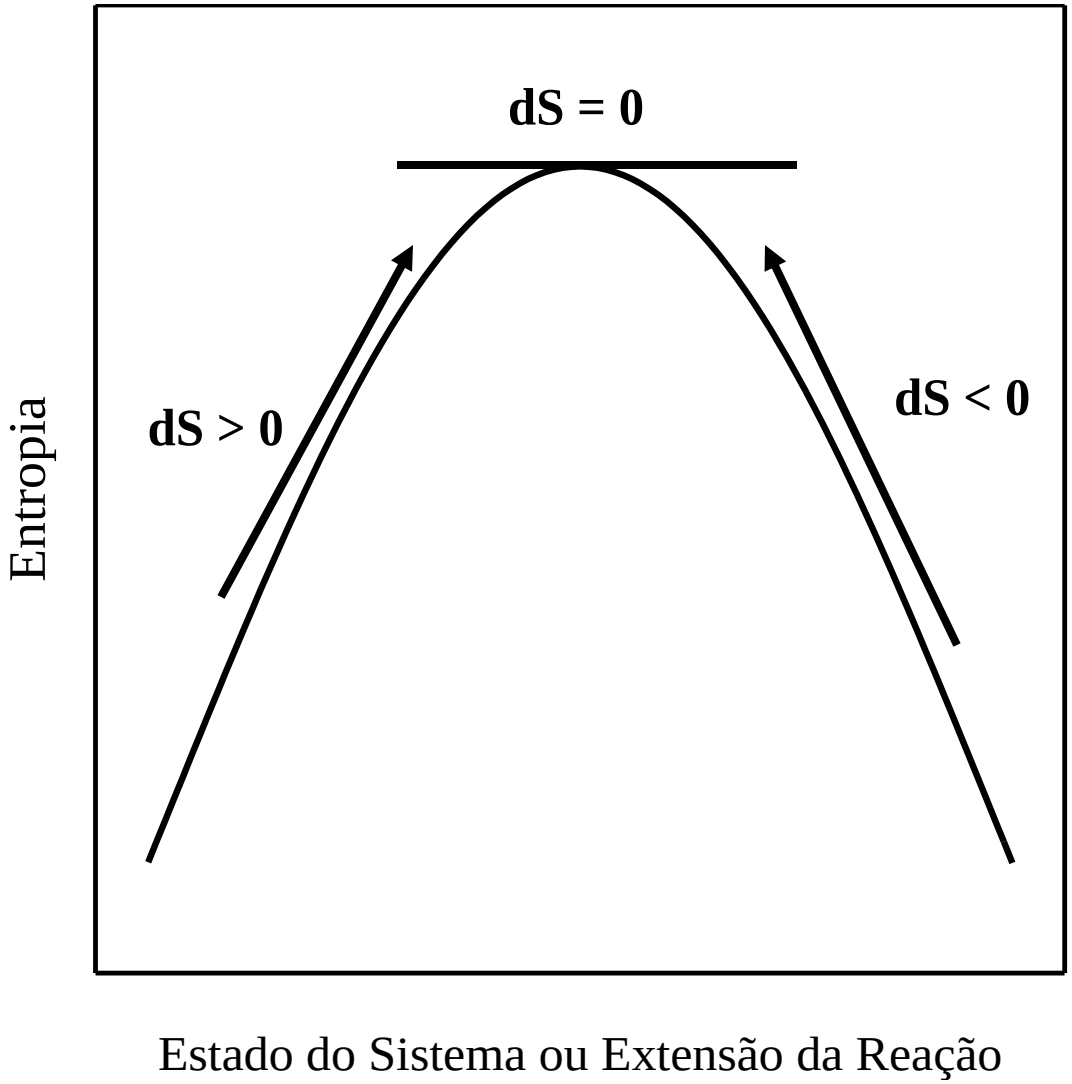
$$\Delta S - \int_A^B \frac{\delta q_{irrev}}{T} \rangle\ 0$$

$$\Delta S - 0 \rangle\ 0$$

$$\Delta S \rangle\ 0$$

$$\Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T} = S_B - S_A \rangle\ 0$$

"Processos irreversíveis sempre aumentam a entropia do ***universo****."*



Condição de Equilíbrio:

$$dS_{UNIV} = 0$$

Em Ponto de Máximo (!!)

Condição de Espontaneidade:

$$dS_{UNIV} > 0$$

Exercícios

1. *[Johnson & Stracher, problem 3.5, v.1, p.56.]* Um mol de aço baixo carbono a 900 K é resfriado até 700 K através de sua imersão num grande banho de chumbo líquido que está nesta temperatura.

(a) Qual é o valor de ΔS para o aço, para o banho de chumbo e para o universo? Utilize $c_{p,Fe(\alpha)}$ e assuma que o banho de chumbo é suficientemente grande para manter a temperatura constante.
[Resposta: $\Delta S_{aço}$ = -9,35 J/(mol.K);
ΔS_{banho} = 10,66 J/(mol.K) e ΔS_{Univ} = 1,31 J/(mol/K)]

(b) Se o aço for resfriado até uma temperatura intermediária de 800 K e posteriormente resfriado até 700 K, qual será o valor de ΔS_{Univ}?
[Resposta: ΔS_{Univ} = 0,62 J/(mol.K)]

(c) Explique como um "resfriamento em condições de equilíbrio ou reversível" pode ser obtido.
Dado: $c_{p,Fe(\alpha)} = 17{,}49 + 24{,}77 \times 10^{-3}.T$ [J/(mol.K)].

2. Supondo que a capacidade calorífica média do Al entre 300K e 600K seja igual a 6 cal/atg.K, calcule a variação de entropia que ocorre quando 270 g de Al são resfriados de 600 K a 300 K. (A pressão é constante e igual a 1 atm.) *[Resposta: ΔS = -41,6 cal/K.]*

3. Calcular para o problema anterior a variação de entropia do universo decorrente dessa transformação. Antes de calcular, identifique a temperatura do meio externo. *[Resposta: ΔS_{ME} = 60 cal/K; ΔS_{UN} = 18,4 cal/K.]*

Exercício Extra: Refazer os cálculos anteriores utilizando a expressão:

$$\boxed{\frac{\delta q_{rev}}{T} - \frac{\delta q_{irrev}}{T} = \frac{\delta q'}{T} \rangle\ 0}$$

Ou seja, considere que o enunciado seja:

"Supondo que a capacidade calorífica média do Al entre 300K e 600K seja igual a 6 cal/atg.K, determine se o resfriamento de 10 mol de Al, a pressão é constante e igual a 1 atm, é um processo espontâneo".

[Resposta: Sim, é espontâneo e $\int(\delta q'/T)$ *= 18,4 cal/K.]*

$$-41{,}49-\int_{in}^{fin}\frac{\delta q_{irrev}}{T}=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

O resfriamento REVERSÍVEL ocorre em etapas de quase-equilíbrio, etapas de dT.

O resfriamento IRREVERSÍVEL ocorre a T constante e igual a 300K (temperatura do meio externo).

O calor trocado com o ME quando a P é constante é obtido por ΔH. Assim, tem-se:

$$-41{,}49-\int_{in}^{fin}\frac{\delta q_{irrev}}{300}=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$$-41{,}49-\int_{H1}^{H2}\frac{dH}{300}=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$$-41{,}49-\int_{600}^{300}\frac{10c_p dT}{300}=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$$-41{,}49-\int_{600}^{300}\frac{10x6dT}{300}=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$$-41{,}49-60\frac{(300-600)}{300}=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$$-41{,}49+60=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$$-41{,}49+60=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$$+18{,}51=\int_{in}^{fin}\frac{\delta q'}{T}\rangle\ 0$$

$\therefore$ o resfriamento é espontâneo.

Notar que:

$$-\int_{in}^{fin}\frac{\delta q_{irrev}}{T}=\Delta S_{ME}\quad(!!)$$

4. Seja a solidificação isotérmica de 1 atg de Fe puro líquido superresfriado a 1600 K, a 1 atm. Calcular a variação de entropia envolvida nesta transformação. Dados: $T_{s \rightarrow l}$ = 1808K; $\Delta H_{s \rightarrow l}$ = 3750 cal/atg; $c_{p(l)}$ = 10,0 cal/atg.K; $c_{p(s)}$ = 10,5 cal/atg.K. *[Resposta: ΔS_{Fe} = -2,13 cal/K]*

5. Calcular $\Delta S_{universo}$ para o problema anterior. (Antes de resolver, responda: qual é a temperatura do meio externo?) ***[ΔS_{UN} = 0,28 cal/K]***

Palavras-chave:

- Segundo Princípio
- Degradação
- Ciclo de Carnot – rendimento máximo
- Variação de Entropia do Universo
- Processo Reversível e Irreversível
- Estabilidade
- Metaestabilidade
- Entropia de Mistura Ideal
- Entropia para variação de temperatura
- Entropia de transformação fora do ponto normal