

4300259 – Termo-estatística (DIURNO)

Revisão de Termodinâmica

Entropia

e

Segunda Lei da Termodinâmica

Entropia

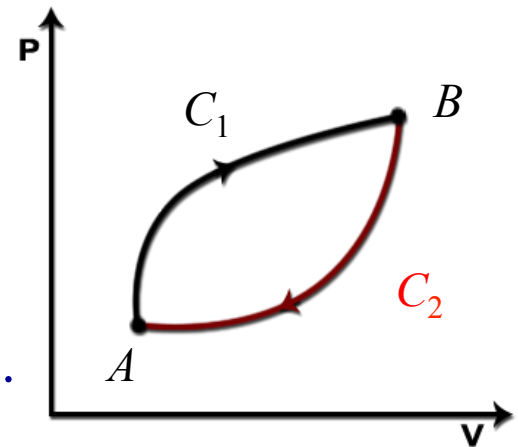
A variação de entropia (dS) de um sistema a temperatura T que troca calor dQ quase estaticamente é definida como:

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

Teorema de Clausius: *A variação de entropia em um ciclo (caminho termodinâmico fechado) quase estático é nula:*

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Isso significa que a **entropia é uma função de estado**.



Usando esta definição de entropia, a 1a. Lei ($dU = dQ - dW$) pode ser reescrita como:

$$dU = \underbrace{T dS}_{dQ} - \underbrace{P dV}_{dW} \Rightarrow dS = \left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{P}{T} \right) dV$$

Entropia do Gás Ideal

Usando a expressão abaixo da 1a. Lei da Termodinâmica:

$$dS = \left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{P}{T} \right) dV$$

e as relações para o gás ideal, $dU = nc_V dT$ e $PV = nRT$ chega-se a:

$$dS = \frac{nc_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

Lembre que: $R = 8,3 \text{ J/mol.K}$ é a constante dos gases e c_V é o calor específico molar [J/mol.K]

Portanto a variação de entropia entre um estado A e B é:

$$\Delta S = nc_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Note que a entropia aumenta quando o sistema aquece e/ou expande.

Entropia e Temperatura

Vamos retomar a expressão para uma variação infinitesimal de entropia discutida na última aula:

$$dS = \left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{P}{T} \right) dV$$

Do ponto de vista matemático, a expressão acima constitui o diferencial da função $S(U, V)$, que tem a forma geral:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

Comparando as expressões:

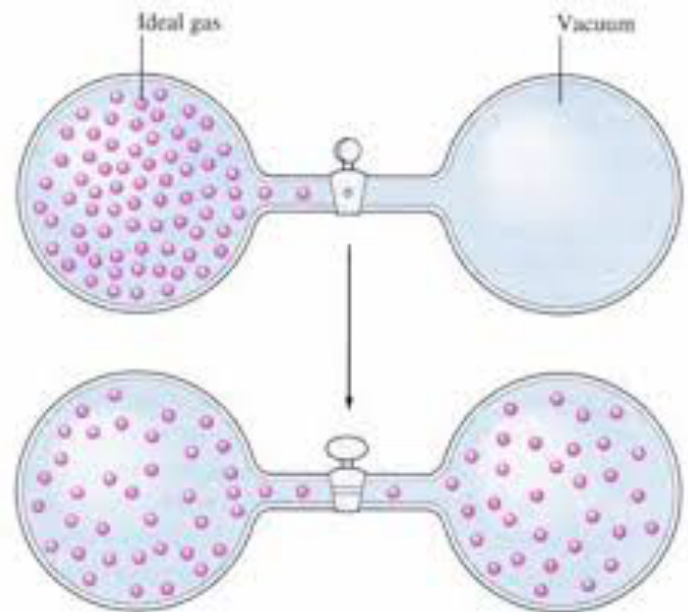
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (\text{Voltaremos a esta relação adiante na disciplina}).$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

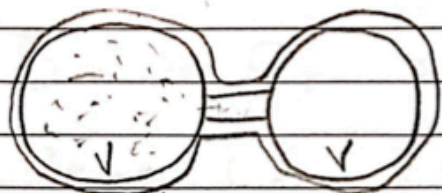
Expansão Livre

O sistema mostrado abaixo encontra-se isolado (mecânica e termicamente). Na situação inicial, uma quantidade de gás ideal encontram-se em equilíbrio no compartimento à esquerda. A válvula de contenção é então aberta, deixando o gás se expandir *rapidamente*. Após certo tempo, uma nova situação de equilíbrio é atingida, na qual o gás tem o dobro do volume inicial.

- (a) Calcule a variação de energia interna do gás entre as situações de equilíbrio inicial e final.
- (b) Calcule a variação de entropia entre as mesmas situações.



Exercício 1) Expansão Livre (rápida)



inicial T, V, P, n
final $?, 2V, ?, n$

Isolado termicamente $dQ=0$ } 1ª Lei $dU = dQ - dW$
Vácuo \Rightarrow Resistiva $\Rightarrow dW=0$ } $\Delta U=0$
Gás ideal $\Rightarrow U(n, T) = U(T) \Rightarrow \Delta T=0 \Rightarrow T_f = T_i$
 \downarrow const.

final $T, 2V, ?, n$ $PV = nRT$ $P_f = \frac{P_i}{2}$
final $T, 2V, P/2, n$

a) Resposta $\Delta U=0$

- Como S é uma função de estado só depende ΔS dos estados inicial e final.
- Por ser um processo lento (quase-estático)

inicial: T, V, P, n
final: $T, 2V, P/2, n$ } processo isotérmico
quase-estático

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2 > 0$$

(a) Estando o sistema isolado, por definição não haverá troca de calor ($Q = 0$). Adicionalmente, no vácuo não há resistência a expansão, então não há força realizando trabalho ($W = 0$). Assim, pela 1ª. Lei a variação de energia interna será nula, $\Delta U = 0$.

Desta forma, como consequência as temperaturas inicial e final serão iguais, pois para gases ideais vale $dU = nc_V dT$. Então $\Delta U = 0 \rightarrow \Delta T = 0$.

(b) A expansão do gás não é quase-estática, havendo apenas situações de equilíbrio inicial e final. Sendo a entropia uma função de estado, sua variação entre dois estados de equilíbrio *não depende do caminho (processo)* que conecta esses estados. Assim, como as temperaturas inicial e final são iguais, iremos calcular ΔS através de uma expansão isotérmica quase-estática para obter a variação de entropia:

$$dS = nc_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

= 1 pois $T_B = T_A$ no processo isotérmico

$$\Delta S = nR \ln(2) > 0$$

Segunda Lei da Termodinâmica

A entropia de um *sistema isolado* aumenta ou permanece constante (tende a um valor máximo):

$$\Delta S \geq 0.$$

Em processo termodinâmico qualquer, não necessariamente quase estático, *a variação de entropia total* (sistema + ambiente) aumenta ou permanece constante,

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0.$$

OBS: Sendo $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$ (a variação de entropia do universo é igual à soma das variações do sistema e do ambiente, ou vizinhança, que troca calor com o sistema), vale enfatizar que a 2a Lei estabelece uma condição sobre $\Delta S_{\text{universo}}$. Nada impede que $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$ ou $\Delta S_{\text{ambiente}} < 0$, desde que $\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$.

Exercício conceitual:

Se as afirmações abaixo são verdadeiras ou falsas:

- É impossível diminuir a entropia de um sistema isolado.
- Em um ciclo termodinâmico, a variação de entropia do sistema é positiva.
- Em um processo isotérmico reversível, a variação de entropia de um gás ideal é igual ao calor cedido ao gás dividido por sua temperatura.
- Um sistema termodinâmico sujeito a uma transformação adiabática (quase-estática) terá variação de entropia nula.
- Se um sistema termodinâmico composto por várias partes (em contato térmico entre si) sofre um processo irreversível, não poderá haver diminuição da entropia em nenhuma das partes.

(F) É impossível diminuir a entropia de um sistema isolado.

Se o sistema isolado estiver em equilíbrio, a entropia permanecerá constante. Caso contrário, aumentará (até que o equilíbrio seja atingido).

(F) Em um ciclo termodinâmico, a variação de entropia do sistema é positiva.

Como a entropia é uma função de estado, sua variação será nula em um ciclo. Desde que os estados inicial (e final, pois são iguais em um ciclo) seja de equilíbrio, a afirmação é verdadeira mesmo que o ciclo não seja quase estático.

(V) Em um processo isotérmico reversível, a variação de entropia de um gás ideal é igual ao calor cedido ao gás dividido por sua temperatura.

Partindo da definição $dS = dQ/T$, e lembrando que a temperatura é constante (digamos, T_C), será trivial integrar $\Delta S = (1/T_C) \int dQ = Q/T_C$.

(V) Um sistema termodinâmico sujeito a uma transformação adiabática (quase-estática) terá variação de entropia nula.

Também segue da definição $dS = dQ/T$, pois $dQ = 0$.

(F) Se um sistema termodinâmico composto por várias partes (em contato térmico entre si) sofre um processo irreversível, não poderá haver diminuição da entropia em nenhuma das partes.

A entropia total (soma das entropias das partes) não pode diminuir, de acordo com a Segunda Lei. Isso não impede que alguma das partes (não isoladas) tenha $\Delta S < 0$.

Princípio da Irreversibilidade

- Processos reais são irreversíveis
- Apenas em processos quase-estáticos (idealizados) ocorre $\Delta S = 0$, isto é, apenas esses processos idealizados são *reversíveis*

$$\Delta S \geq 0 \begin{cases} \nearrow = 0, \text{ processos reversíveis} \\ \searrow > 0, \text{ processos irreversíveis} \end{cases}$$

- A entropia de um sistema isolado nunca decresce, portanto o equilíbrio de um sistema isolado é um estado de entropia máxima.
- A interpretação microscópica deste princípio foi feita por Boltzmann, com bases estatísticas, ao identificar a entropia de um sistema de N partículas ocupando um volume V e tendo energia interna U , $S(N, V, U)$.

Entropia (definição de Boltzmann)

$$S = k \ln \Omega$$

$k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann; e Ω é o número total de microestados ou multiplicidade, ou seja configurações compatíveis com os vínculos externos impostos ao sistema. Na linguagem estatística, diz-se que o conjunto de valores (N, V, U) define um macroestado e $\Omega(N, V, U)$ é o número de microestados compatíveis com o macroestado.

Este é uma definição estatística da entropia.

Vamos utilizar sistemas modelo simples para calcularmos a entropia usando esta definição de Boltzmann.

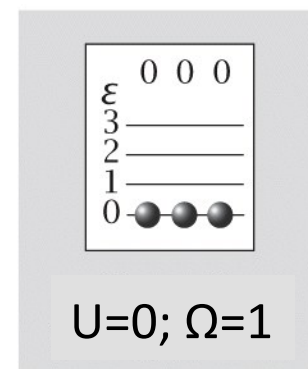
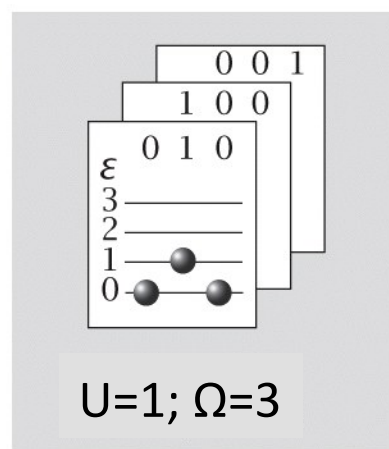
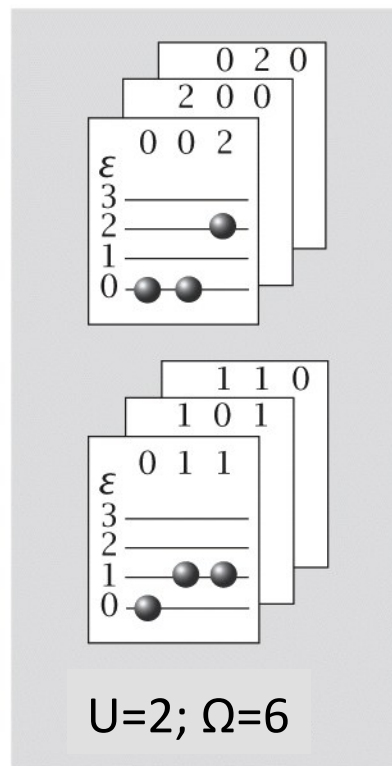
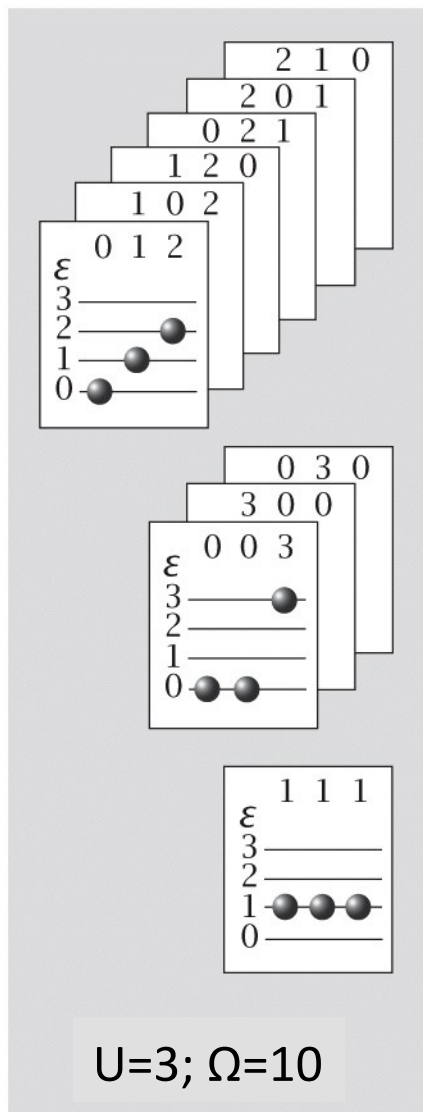
Modelos Simplificados

Exercícios:

1) Vamos considerar um sistema com 3 partículas ($N = 3$) não interagentes num volume V fixo. Cada partícula pode ter energia interna $\varepsilon = 0, 1, 2$ ou $3\varepsilon_0$. Portanto como a energia interna U deste sistema é a soma da energia interna das 3 partículas ($U = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$), a menor energia interna do sistema será 0 (zero) e a maior é $9\varepsilon_0$, ou seja $0 \leq U \leq 9\varepsilon_0$. Determine:

- (a) a quantidade de microestados para macroestado A, $U_A = 2\varepsilon_0$, para o macroestado B, $U_B = 4\varepsilon_0$ e para o macroestado C, $U_C = 8\varepsilon_0$.
- (b) a variação de entropia para o sistema ir do estado A para B e do estado B para C.
- (c) Sabendo que para um sistema de partículas não interagentes a energia interna só depende de N e T , $U(N, T)$, então estas variações de entropia são compatíveis com o conhecimento termodinâmico da entropia?

Modelos Simplificados



Permutação com repetição = número de sequências ordenadas de diferentes formas que podem ser formados por N elementos sendo a deles indistinguíveis, b deles indistinguíveis, c deles indistinguíveis, até z deles indistinguíveis:

$$\Omega = P_N^{(a,b,c,\dots,z)} = \frac{N!}{a!b!c!\dots z!}$$

Exercício 1) S estatística

$S \propto \ln \Omega$ onde $\Omega = n^\circ$ de microestados (multiplicidade)

Sistema $\left| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right|$ $N=3$ partículas idênticas e não interagentes
 $const = V$ $E_i = n E_0$ $n=0, 1, 2 \text{ e } 3$
 $U = \sum_{i=1}^3 E_i = E_1 + E_2 + E_3$

estado A $U_A = 2E_0$ $\Omega = P_N^{(a,b)} = \frac{N!}{a!b!}$
 estado B $U_B = 4E_0$ duplicou
 estado C $U_C = 8E_0$ duplicou

$\Delta S = nC_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$
 $\Delta S \propto \ln(2)$

estado A $2 = (0+0+2)$ ou $(0+1+1)$
 $\Omega_A = P_3^2 + P_3^2 = \frac{3!}{2!} + \frac{3!}{2!} = \frac{1 \times 2 \times 3}{1 \times 2} + \frac{1 \times 2 \times 3}{1 \times 2} = 6$

estado B $4 = (0+2+2)$ ou $(0+1+3)$ ou $(1+1+2)$
 $\Omega_B = P_3^2 + P_3^2 + P_3^2 = \frac{3!}{2!} + \frac{3!}{2!} + \frac{3!}{2!} = 3 + 6 + 3 = 12$

estado C $8 = (2+3+3)$
 $\Omega_C = P_3^2 = \frac{3!}{2!} = 3$

Estados	Ω	$\ln \Omega$	
A	6	1.8	$\Delta S = S_B - S_A = k(\ln \Omega_B - \ln \Omega_A)$
B	12	2.5	$\Delta S = k \ln\left(\frac{\Omega_B}{\Omega_A}\right) = k \ln\left(\frac{12}{6}\right)$
C	3	1.1	

$\Delta S_{AB} = k \ln(2) \Rightarrow \Delta S \propto \ln(2)$ compatível com a entropia termodinâmica

$\Delta S_{BC} \propto \ln\left(\frac{\Omega_C}{\Omega_B}\right) \propto \ln\left(\frac{3}{12}\right) = \ln\left(\frac{1}{4}\right) = -\ln(4)$
 \uparrow negativo

S T Q Q S S D

U	Ω	$\ln \Omega$
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		

Preencher a tabela ao lado

$$* E_i = nE_0 \quad n=0, 1, 2 \text{ e } 3$$

$$U = E_1 + E_2 + E_3$$

$$0 \leq U \leq 9E_0$$

* Outra situação

$$E_i = nE_0 \quad n=0, 1, 2, \dots, \infty$$

Maximização $\ln \Omega$