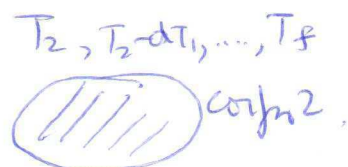


Por exemplo:



Se o volume não variar significativamente o que temos é:

$$\underbrace{\int_{T_1}^{T_f} \frac{C_{v1} dT}{T}}_{\Delta S_1} + \underbrace{\int_{T_2}^{T_f} \frac{C_{v2} dT}{T}}_{\Delta S_2}, \text{ se } C_{v1} \sim \text{const e } C_{v2} \sim \text{const temos}$$

$$C_{v1} \ln \frac{T_f}{T_1} + C_{v2} \ln \frac{T_f}{T_2} \quad ; \text{ mas da conservação de energia}$$

$$C_{v1}(T_f - T_1) = C_{v2}(T_2 - T_f)$$

$$\left| T_f = \frac{C_{v2}T_2 + C_{v1}T_1}{C_{v1} + C_{v2}} \right|$$

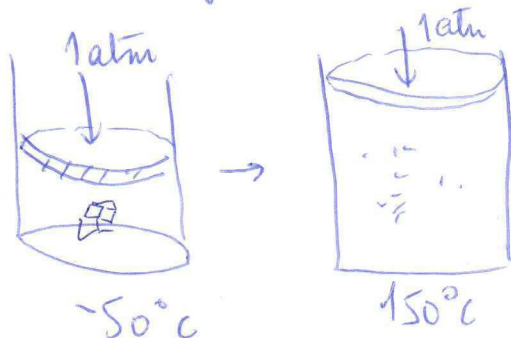
Para simplificar, se $C_{v1} = C_{v2} \Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1} \right) + C_v \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2} \right) = C_{v1} \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} \right]$$

reparemos que $(T_1 + T_2)^2 = T_1^2 + T_2^2 - 2T_1T_2 + 4T_1T_2 = (T_1 - T_2)^2 + 4T_1T_2 > 4T_1T_2$

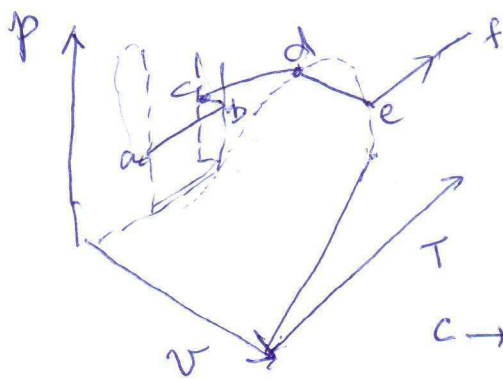
ou seja $\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} \geq 1 \Rightarrow \boxed{\Delta S \geq 0} \rightarrow \text{a entropia sempre aumenta!}$

Exemplo Consideremos a situação em que esquentamos gelo a -50°C até o vapor a 150°C e a pressão atmosférica



Seja $C_p = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ (gelo)
 $C_p = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ (água)
 $C_p = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ (vapor)
 $l_{ge}(273\text{K}) = 80 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$
 $l_{ev}(373\text{K}) = 540 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

Assim o processo que imaginamos é aquele do diagrama p-V-T (9)



$a \rightarrow b$ (gel esquentando)

$$\Delta s_b - \Delta a = \int_{T_a}^{T_b} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_b}{T_a} = 0,5 \ln \frac{273}{223} = 0,101 \text{ cal/g}$$

$b \rightarrow c$ (gel fundendo) $\Delta s_c - \Delta b = \frac{L_{ge}}{T_g} = \frac{80}{273} = 0,293 \text{ cal/g}$

$c \rightarrow d$ (água esquentando) $\Delta s_d - \Delta c = \int_{T_c}^{T_d} c_p \frac{dT}{T} = 1 \ln \frac{373}{273} = 0,312 \text{ cal/g}$

$d \rightarrow e$ (água evaporando) $\Delta s_e - \Delta d = \frac{L_{23}}{T_b} = \frac{540}{373} = 1,44 \text{ cal/g}$

$e \rightarrow f$ (vapor esquentando) $\Delta s_f - \Delta e = \int_{T_e}^{T_f} c_p \frac{dT}{T} = 0,5 \ln \frac{523}{373} = 0,169 \text{ cal/g}$

Variação da entropia em processos irreversíveis

Se misturarmos 1 kg de água a 373°K com 1 kg de água a 273°K e deixarmos o sistema isolado, após certo tempo teremos 2 kg de água a temperatura $T_f = \frac{1}{2}(373+273) = 323\text{K}$. Como calcular a entropia?

Imaginamos 1 kg água que vai de 273°K a 323°K colocando-o em cont. com ∞ fontes térmicas tirando calor quasi-estaticamente $dq = c_p dT$, de forma que temo um processo reversível (supondo c_p constante) e

$$\int \frac{ds}{T} = \int_{T_i}^{T_f} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \Rightarrow \Delta S_1 = c_p \ln \frac{323}{273} = 168 \text{ cal/K}$$

Analogamente para outra porção de água tem $(373 \rightarrow 323)$.

$$\Delta S_2 = c_p \ln \frac{323}{373} = -1 \text{ kg cal/K} \ln \frac{323}{373} = -143,9 \text{ cal/K}$$

Assim $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-143,9 + 168) \text{ cal/K} = 24,1 \text{ cal/K} > 0$

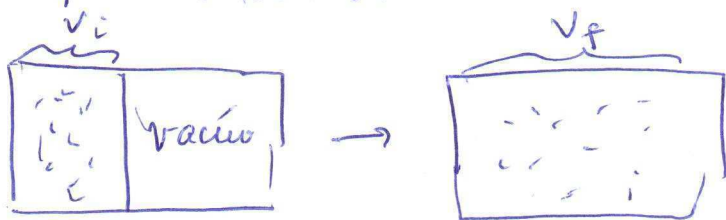
Isso é, a variação total da entropia p/o sistema irreversível é positiva $\boxed{\Delta S_{\text{tot}} > 0}$

Se por outro lado o processo tivesse sido reversível, para calcular-se a variação total de entropia teríamos que considerar as entropias das ∞ fontes. Mas como as fontes com todas fontes foram de igual quantidade ($dq_{\text{rec}} = -dq_{\text{for}}$), teríamos:

$$\Delta S_{\text{fontes}} = -\Delta S_{\text{sist}} \Rightarrow \Delta(S_{\text{fontes}} + S_{\text{sist}}) = \Delta S_{\text{universo}} = 0!$$

Ou seja no processo reversível a entropia total não muda!!!

• Um exemplo interessante é a expansão contra o vácuo em um processo isolado



Nestes casos para o cálculo da entropia temos que imaginar um processo reversível que vai da situação inicial à final. Isto pode ser realizado de várias formas.

Exemplo a) Gás ideal em um processo de isolamento térmico. Neste caso como não há trabalho $\Delta U = 0$ e como p/ o gás ideal $U = U(T)$ a temperatura inicial e final são iguais $T_i = T_f$. Assim imaginamos um processo isotérmico reversível com a fonte à temperatura T_i indo de V_i a V_f , isto é:

$$dU = 0 = dq - dw \Rightarrow dq = pdv \Rightarrow \frac{dq}{T} = \frac{p}{T} dv = \frac{R}{v} dv$$

então $\Delta S = R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{v} = R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Exemplo b) Se no exemplo anterior o gás for de Van der Waals a condição de isolamento do gás $\Rightarrow \Delta U = 0$ e como $U = C_v T - \frac{a}{v} + \text{cte}$ temos $C_v(T_f - T_i) - \left(\frac{a}{V_f} - \frac{a}{V_i}\right) = 0$, que nos dá a temperatura final

$$T_f = T_i + \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \rightarrow \text{negativo se } a > 0$$

Podemos então calcular a entropia usando, por exemplo, um processo 11 reversível isotérmico (à temperatura T_i) e que vai de V_i a V_f e depois um processo isocórico (volume V_f) que vai de T_i a T_f .

$$\text{Assim } \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq}{T} + \int_{\text{isocórica}(V_f)} \frac{dq}{T}$$

$$\text{No processo isotérmico: } du_T = dq_T - \overbrace{dw_T}^{p dv} = d \left(c_v T - \frac{a}{v} \right) = + \frac{a}{v^2} dv_T = dq_T \quad \text{pois } pdv_T$$

$$\text{Logo } dq_T = \left(p + \frac{a}{v^2} \right) dv_T = \frac{RT}{v-b} dv_T \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{isot}} = R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dv}{v-b} = R \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right)$$

$$\text{No processo isocórico } dw=0 \Rightarrow dq_v = du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv \quad \nearrow^0$$

$$\Delta S_{\text{isocórica}} = \int_{T_i}^{T_f} c_v \frac{dT}{T} = c_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right), \text{ de forma que}$$

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right) + c_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Exemplo c: Se o gás expande-se de $(T_i, V_i) \rightarrow (T_f, V_f)$, o que pode ser sempre obtido acoplando-se o sistema com fontes externas

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + c_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \leftarrow \text{gás ideal}$$

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right) + c_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \leftarrow \text{gás van der Waals.}$$

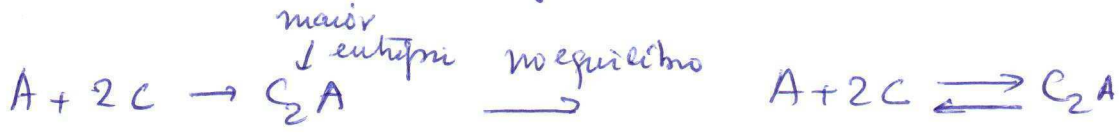
Na validade estes resultados são gerais, não dependendo se o sistema chegou à V_f, T_f (partindo de V_i, T_i) por expansão contra o vácuo ou outras formas mais gerais, pois $S = S(T, V)$ e então tem

$$S(T, V) = R \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \leftarrow \text{gás ideal} \quad \left\{ \begin{array}{l} -R \ln V_0 - c_v \ln T_0 \\ \text{constante} \\ \text{arbitrária} \end{array} \right.$$

$$S(T, V) = R \ln \left(\frac{V-b}{V_0-b} \right) + c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \leftarrow \text{gás de van der Waals}$$

Para que nos serve saber se a entropia aumenta ou não em algum processo?

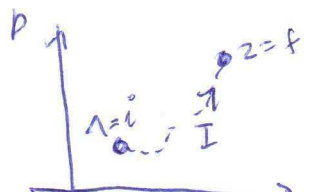
• Do ponto de vista do processo a mesma indica o direcç que o processo evoluirá espontaneamente, já que a conservação de energia não nos informa a direcção. Em reacções químicas, por exemplo, tal informação é importante, pois indica que a reacção ocorrerá na direcção do aumento da entropia



• É interessante notar também o processo de degradação da energia do Universo. Ao realizarmos um processo irreversível (a entropia do Universo aumenta) e perdemos a chance de utilizarmos uma certa quantidade de energia do Universo (para realização de trabalho). Vejamos no exemplo: Se misturamos 1kg de Água a 100°K com a 50°K, teremos no final 2kg a 75°K e toda a energia foi conservada. Mas não podemos utilizar toda a energia pois temos apenas uma fonte (a 75°K). Veja o caso mais geral: suponhamos que o Universo fosse um conjunto de massas m_i a temperaturas T_i ($i=1,2,\dots,N$). Se misturarmos parcialmente as massas, podemos (mediante máquina térmica), utilizar parte da energia do Universo para fazer trabalho, mas por outro lado se esperamos o Universo entrar em equilíbrio, não teremos uma fonte e não teremos como usar toda a energia do Universo (ou qualquer parte dela).

O princípio do aumento da entropia: Todos os processos naturais são irreversíveis pois ocorrem com velocidades finitas e com diferenças de temperaturas finitas. Demonstraremos que todos os processos isolados ocorrem sempre de forma a aumentar a entropia (irreversível).

Suponhamos o processo no diagrama abaixo em $1 \rightarrow 2$ segundo um caminho irreversível (sistema isolado).

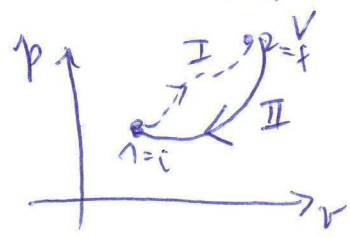


Podemos fechar o ciclo com um processo reversível e temos:

Pelo teorema de Clausius temos

$$\int_I \frac{dq}{T_{ext}} + \int_{II} \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (*)$$

temp do sistema = a dos fntes
 conjunto de fntes no processo irreversível



Como o sistema no processo (I) esteve isolado durante todo o processo ele nunca cedeu ou recebeu calor de fontes externas (pois não existiam) logo

$$\int_I \frac{dq}{T_{ext}} = 0 \text{ assim } \int_{II} \frac{dq}{T} \leq 0 \Rightarrow S_f - S_i \leq 0$$

ou $S_f \geq S_i \rightarrow$ A entropia sempre aumenta nos processos naturais (reversíveis).

- Enquanto a 1ª lei não diz que a energia do sistema isolado é conservada (nem é criada nem destruída) a 2ª lei não diz que a entropia não é destruída, mas pode ser criada. Assim a entropia do Universo está sempre aumentando.

Nos sistemas isolados a entropia sempre aumenta (processos naturais) mas em sistemas abertos a entropia de uma parte do sistema pode diminuir enquanto em outra parte a entropia aumenta, de forma que a entropia total aumenta nos processos naturais.

Entropia nas transformações politrópicas de gás ideal com $C_v = \text{cte}$.

$$dS = \frac{dq}{T} = C \frac{dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Como $\eta = \frac{C_p - C}{C_p - C} = \eta(C_p - C) = C_p - C \Rightarrow C = \frac{C_p - \eta C_p}{1 - \eta} = \frac{C_p(1 - \eta)}{1 - \eta}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

(*) Adotamos ao sistema isolado um # infinito de fontes ($T_i \rightarrow T_f$) que ~~do~~ faz com com que o sistema receba calor dq ...