

7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

Princípio do aumento de Entropia

- Da desigualdade de Clausius temos

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (C \text{ irreversível})$$

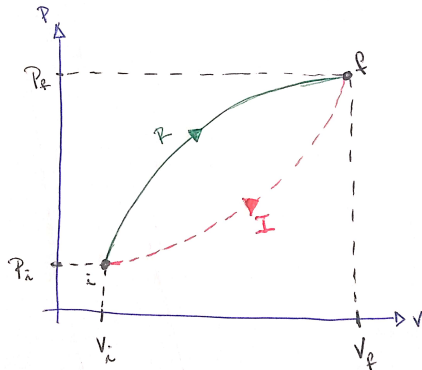
em que T é a temperatura do corpo que transfere δQ ao sistema considerado.

- Se C é reversível temos

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0$$

- Portanto, vamos considerar

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (\text{para } C \text{ irreversível})$$



Digitalizado com CamScanner

- R : Caminho reversível; I : Caminho irreversível; $iRf + fIi =$ ciclo irreversível.

- Portanto

$$\begin{aligned}
 \oint_C \frac{dQ}{T} &< 0 \\
 \Rightarrow \int_{i,(I)}^f \frac{dQ}{T} + \int_{f,(R)}^i \frac{dQ}{T} &= \int_{i,(I)}^f \frac{dQ}{T} - \int_{i,(R)}^f \frac{dQ}{T} \\
 &= \int_{i,(I)}^f \frac{dQ}{T} - (S_f - S_i) < 0 \\
 \Rightarrow \Delta S = S_f - S_i &> \int_{i,(I)}^f \frac{dQ}{T} \quad (\text{irreversível})
 \end{aligned}$$

- ou seja

$$\Delta S \geq \int_{i,(I)}^f \frac{dQ}{T} \quad (> \text{irreversível}, = \text{reversível})$$

- na forma diferencial

$$\begin{aligned}
 T \Delta S &\geq dQ \\
 dQ_R &= T \Delta S
 \end{aligned}$$

- Em particular para um sistema termicamente isolado (num recipiente de paredes adiabáticas) $\delta Q = 0$

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{sistema isolado})$$

- **Princípio do aumento da entropia:** A entropia de um sistema termicamente isolado nunca pode decrescer. **Não se altera quando ocorrem processos reversíveis, mas aumenta quando ocorrem processos irreversíveis.**
- Sistema isolado: Princípio de aumento de entropia $\Rightarrow$ Os processos naturais ocorrem sempre no sentido em que a entropia aumenta.
 $\Rightarrow$ Estado de equilíbrio de um sistema isolado é o estado de entropia máxima
- **sistema + vizinhança $\approx$ sistema isolado**
 - vizinhança suficientemente grande para que sejam levadas em conta todas as variações de entropia = universo
 - universo não tem conotação de Universo no sentido cosmológico. Para a maioria dos processos na escala terrestre $\Rightarrow$ sistema solar

- A entropia do universo nunca decresce: não é afetada por processos reversíveis e cresce em processos irreversíveis.
- Assim, quando um sistema troca (recebe ou fornece) reversivelmente calor $\bar{d}Q_R$ com um reservatório à temperatura T , a entropia varia de $d_1S = \bar{d}Q_R/T (> 0 \text{ ou } < 0)$. Em compensação a entropia do reservatório (vizinhança) varia de $d_2S = -\bar{d}Q_R/T$ de modo que

$$dS = d_1S + d_2S = \frac{\bar{d}Q_R}{T} - \frac{\bar{d}Q_R}{T} = 0$$

- **Diminuir a entropia do sistema $\Rightarrow$ Aumento da entropia (no mínimo equivalente) da vizinhança.**

$\Rightarrow$ Princípio de aumento da entropia = 2a lei da Termodinâmica

- **Enunciado de Clausius:** Se fosse possível realizar um processo cujo único efeito fosse transferir calor ΔQ de um corpo mais frio (à T_2) para um corpo mais quente (à T_1) a variação da entropia do universo seria:

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_2} + \frac{\Delta Q}{T_1} = \Delta Q \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} < 0$$

Entropia diminui $\Rightarrow$ Impossível!

- **Enunciado de Kelvin:** Se existir um processo cujo único efeito fosse remover calor ΔQ de um único reservatório à temperatura T , convertendo-o em trabalho, a variação da entropia do universo seria

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} < 0$$

Entropia diminui $\Rightarrow$ Impossível!

- Degradação da energia

$$\Delta S_{i \rightarrow f}^R(\text{sistema}) = \Delta S_{i \rightarrow f}^I(\text{sistema}) \Rightarrow ?$$

- $\Delta S_{i \rightarrow f}^R(\text{sistema})$: Variação da entropia do sistema de um estado de equilíbrio i para um f por um processo reversível.
- $\Delta S_{i \rightarrow f}^I(\text{sistema})$: Variação da entropia do sistema de um estado de equilíbrio i para um f por um processo irreversível.
- **Expansão livre (processo irreversível) vs. Expansão isotérmica reversível**
 - Mesmo estados inicial e final de um gás ideal
 - $V_i \rightarrow V_f (> V_i)$
 - Expansão isotérmica reversível ($\Delta U = 0$):

$$W_{i \rightarrow f} = NRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta Q \text{ (calor absorvido pelo reservatório)}$$
- Nesse caso $\Delta S^R(\text{vizinhança}) = \Delta S^R(\text{reservatório}) = -\Delta S^R(\text{gás})$

$$\Delta S^R(\text{universo}) = \Delta S^R(\text{gás}) + \Delta S^R(\text{vizinhança}) = 0$$

Trabalho pode ser utilizado para movimentar algo.

- **Processo irreversível**

$$\Delta S'(\text{vizinhança}) = 0 \quad (\text{Não troca calor})$$

- Entretanto

$$\Delta S'(\text{gás}) = \Delta S^R(\text{gás}) = NR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

- Logo

$$\Delta S'(\text{universo}) = \Delta S'(\text{gás}) + \Delta S'(\text{vizinhança}) = \Delta S^R(\text{gás}) > 0$$

e não é realizado trabalho na expansão livre ($W_{i \rightarrow f} = 0$).

- No caso irreversível é desperdiçada uma quantidade de trabalho

$$W_{i \rightarrow f} = \Delta Q = T \Delta S'(\text{universo})$$

que poderia ser utilizada no processo reversível. **O aumento da entropia do universo no processo irreversível reflete uma degradação de energia.**

Equação de Euler

- Tendo analisado de diversas maneiras o problema fundamental da Termodinâmica, ou seja, **como estados de equilíbrio térmico podem ser transformados em outros estados de equilíbrio térmico, vamos fazer uma pausa e olhar para algumas questões matemáticas das relações fundamentais.**
- Lembrando das equações de estado (parâmetros intensivos em termos de parâmetros extensivos independentes)

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

- A partir da relação fundamental da energia $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$, a definição dos parâmetros ficam

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, \dots, X_t} \equiv T = T(S, X_1, \dots, X_t)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, \dots, X_k, \dots} \equiv P_j = P_j(S, X_1, \dots, X_t)$$

- Portanto, dessas definições anteriores podemos escrever

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j$$

- Por outro lado, a partir da entropia $S = S(U, X_1, \dots, X_t) = S(X_0, X_1, \dots, X_t)$

$$dS = \sum_{k=0}^t \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \Rightarrow F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}$$

o que nos leva a

$$F_0 = \frac{1}{T}, \quad F_k = -\frac{P_k}{T} \quad (k = 1, 2, \dots)$$

- Depois dessas definições, vamos lembrar que da definição da propriedade de homogeneidade de primeira ordem, temos para qualquer λ que

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t)$$

- Derivando com relação a λ

$$\frac{\partial U(\lambda S, \dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\lambda S, \dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial(\lambda X_j)}{\partial \lambda} + \dots = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

- ou seja,

$$\frac{\partial U(\lambda S, \dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U(\lambda S, \dots, \lambda X_k, \dots)}{\partial(\lambda X_j)} X_j + \dots = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

- que é válida para qualquer λ , em particular $\lambda = 1$, quando toma a forma

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j = U$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j$$

- Para os sistemas simples, temos a forma

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \cdots + \mu_r N_r$$

Essas duas últimas equações são conhecidas como relações de Euler.

- Na representação da entropia, essa relação fica dada por

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j$$

ou

$$S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{P}{T}\right) V - \sum_{k=1}^r \left(\frac{\mu_k}{T}\right) N_k$$

Relação de Gibbs-Duhem

- Como sabemos, os parâmetros intensivos não são todos independentes. Existe uma relação que, para sistemas simples, dados dois parâmetros podemos encontrar o terceiro. A existência dessa relação está associada a propriedade de homogeneidade de primeira ordem da relação fundamental.
- Para o caso geral, vamos considerar que a relação fundamental tem $(t + 1)$ variáveis extensivas

$$U = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

nos levando a $(t + 1)$ equações de estado

$$P_k = P_k(S, X_1, \dots, X_t)$$

- Lembrando que as equações de estado têm como propriedade a homogeneidade de ordem zero, por exemplo,

$$T(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = T(S, X_1, \dots, X_t)$$

- Vamos considerar $\lambda = 1/X_t$. Isso nos leva a

$$P_k = P_k \left(\frac{S}{X_t}, \frac{X_1}{X_t}, \dots, \frac{X_{t-1}}{X_t}, 1 \right)$$

e portanto, cada um dos $(t + 1)$ parâmetros intensivos é uma função de somente t variáveis. A eliminação dessas t variáveis dentre as $(t + 1)$ equações nos leva a relação desejada entre os parâmetros intensivos.

- Para encontrar a relação funcional explícita entre o conjunto de parâmetros intensivos existentes seria preciso saber a forma funcional explícita da relação fundamental do sistema. Como vimos, essa forma analítica varia de sistema para sistema. Dada a relação fundamental, basta seguir o procedimento descrito anteriormente.
- A partir da relação de Euler, podemos obter uma relação diferencial entre os parâmetros intensivos conhecida como relação de Gibbs-Duhem. Tomando a forma diferencial

$$dU = TdS + SdT + \sum_{j=1}^t P_j dX_j + \sum_{j=1}^t X_j dP_j$$

- Entretanto, sabemos que

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j$$

- Subtraindo da expressão anterior nos leva a **relação de Gibbs-Duhem**

$$SdT + \sum_{j=1}^t X_j dP_j = 0$$

- que para sistemas simples se torna

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

ou

$$d\mu = -sdT - vdP$$

A variação do potencial químico não é independente das variações da temperatura e da pressão. A variação de qualquer parâmetro intensivo pode ser calculada em termos das variações dos outros dois.

- A relação de Gibbs-Duhem nos fornece uma relação entre parâmetros intensivos na forma diferencial. **A integração dessa equação nos leva a relação na forma explícita e é um procedimento alternativo ao apresentado anteriormente.** **Para realizar a integração da relação de Gibbs-Duhem precisamos saber a equação de estado que nos dá a maneira de escrever X_j em termos de P_j ou vice-versa.**
- O número de parâmetros intensivos que variam de forma independente são chamados de **números de graus de liberdade termodinâmicos** de um dado sistema. Um sistema simples com r componentes tem $r + 1$ graus de liberdade termodinâmicos.
- Na formulação da entropia, a relação de Gibbs-Duhem nos diz novamente que a soma do produto dos parâmetros extensivos e os diferenciais dos seus respectivos parâmetros intensivos deve ser nula, ou seja,

$$\sum_{j=0}^t X_j dF_j = 0 \Rightarrow U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0$$

Resumindo:

- Relação fundamental (função de estado) para um sistema simples

$$U = U(S, V, N)$$

contém toda a informação sobre a termodinâmica do sistema

- A partir da função de estado, podemos definir três equações de estado

$$T = T(S, V, N) = T(s, v)$$

$$P = P(S, V, N) = P(s, v)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v)$$

Se todas as três equações de estado são conhecidas, podemos substituí-las na relação de Euler e recuperar a função de estado.

Portanto, saber todas as três equações de estado é equivalente a saber a função de estado e, conseqüentemente, ter acesso a toda informação termodinâmica do sistema.

Cada uma das equações de estado contém menos informação termodinâmica do que a função de estado.

- Se duas equações de estados são conhecidas, a integração da relação de Gibbs-Duhem nos levará ao conhecimento da terceira. O resultado será uma equação de estado com uma constante arbitrária. Isso significa que as três equações de estado permitirão encontrar uma função de estado a menos de uma constante.
- Uma maneira equivalente de se obter a função de estado quando se sabe duas equações de estado é através da integração da relação molar

$$du = Tds - Pdv$$

Saber $T = T(s, v)$ e $P = P(s, v)$ nos leva a uma relação diferencial cuja integração nos permite encontrar

$$u = u(s, v)$$

que é a função de estado.