

Monitoria - 25/10/2020

Calculando a entropia de alguns processos

A entropia é uma função de estado, que ganha destaque no contexto da segunda lei da termodinâmica. Ela expressa de modo quantitativo, como se verá na parte final do curso, o grau de desordem (número de graus de liberdade acessíveis) do sistema. A entropia de um sistema fechado **nunca** diminui num processo físico, o que sugere, na percepção de alguns, uma ligação entre a entropia e a seta do tempo. Na monitoria de hoje, calcularei a variação de entropia em alguns processos.

Exercício 1 - Um cubo de gelo de 1kg, inicialmente a -15°C , é esquentado até se tornar vapor a 100°C . Qual é a variação de entropia nesse processo?

É um exercício simples, embora exija que o separemos em várias partes. A primeira parte é o aquecimento do bloco de gelo até 0°C . A segunda parte é o derretimento desse bloco de gelo, que, enquanto não derrete totalmente, fica com $T = 273\text{K} = \text{cte}$. A terceira parte se refere ao aquecimento da água líquida de 0°C (273K) até 100°C (373K). A parte final se refere à vaporização da água, que se torna vapor a 100°C (373K).

A entropia é calculada via Eq. (1)

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

nesse exercício, podemos aplicar essa equação diretamente. Nos processos (1) e (3), há um aquecimento a volume constante (na verdade há pequenas variações do volume, embora irrelevantes). Desse modo, $dQ = mcdT$. Para estes dois processos, a entropia será então

$$\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \quad (2)$$

Já nos processos (2) e (4), ocorre uma transição de fase. O gelo vai derreter todo depois que absorver uma certa quantidade de calor latente. Esse processo ocorre a temperatura constante. Um processo análogo ocorre na vaporização da água. A temperatura sai fora da integral, e temos

$$\Delta S = \frac{ml}{T} \quad (3)$$

sendo l o calor latente, que é diferente pro gelo e pra água, naturalmente.

Dado que $c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{gelo}} = 0.5 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$, $l_{\text{gelo-água}} = 79.6 \text{ cal/g}$ e $l_{\text{água-vapor}} = 539.6 \text{ cal/g}$, calculamos:

$$\Delta S_{\text{total}} = 2079 \text{ cal/K} \quad (4)$$

Se tivéssemos resfriado o vapor para que ele se tornasse gelo, a entropia seria negativa? Desse sistema, tomado isoladamente, sim! Mas o trabalho realizado pelo refrigerador geraria um aumento maior na entropia do que seria a diminuição causada pelo resfriamento. Somando as duas variações de entropia, ela ainda seria positiva.

Exercício 2 - Uma chaleira possui 1l de água fervendo. Jogamos essa chaleira numa piscina a 20°C . Qual é a variação de entropia da água da chaleira? E da chaleira + piscina?

Vamos pela mesma linha do exercício anterior. A água fervendo perde seu calor por condução térmica. Deste modo $dQ = mcdT$, e a entropia pode ser calculada

$$\Delta S_{\text{chaleira}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} mc \frac{dT}{T} = mc \ln(T_f/T_i) \quad (5)$$

Como $T_i = 373\text{K}$, $T_f = 293\text{K}$, $m = 1000\text{g}$ e $c = 1\text{cal/g.K}$, temos

$$\Delta S_{\text{chaleira}} = -241.4 \text{ cal/K} \quad (6)$$

Ou seja, a água da chaleira, vista em si mesma, perde entropia! Agora, calculemos a variação de entropia da piscina. Pela segunda lei, sabemos que ela deve ser positiva, e maior em módulo do que $\Delta S_{\text{chaleira}}$. Novamente, voltemos à Eq. (1). A temperatura da piscina não muda nada (por ser ela muito grande) quando jogamos a água fervente nela. Deste modo, temos

$$\Delta S_{\text{piscina}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \Delta Q \quad (7)$$

E sabemos qual foi o calor ganho pela piscina: é o mesmo valor, em módulo, do calor que foi perdido pela água fervente

$$\Delta Q = mc(373\text{K} - 293\text{K}) \quad (8)$$

Substituindo Eq.(8) em Eq. (7), chegamos em

$$\Delta S_{\text{piscina}} = 273,04 \text{ cal/K} \quad (9)$$

E então, a variação de entropia no sistema como um todo é

$$\Delta S_{\text{chaleira}} + \Delta S_{\text{piscina}} = 31,64 \text{ cal/K} \quad (10)$$

Uma variação positiva, como esperado.

Exercício 3 - A expansão livre

A entropia, se nos basearmos na equação Eq. (1), está fortemente ligada ao calor que entra no sistema. Suponhamos então uma caixa isolada, de paredes adiabáticas, e dividida em duas partes por uma parede interna. Em um dos lados da caixa, temos gás, enquanto no outro, temos vácuo. Se, de algum modo, abrirmos essa parede, o gás se espalha pela caixa toda. Não realizamos trabalho, nem entrou calor no sistema. A variação de entropia é nula? Por certo que não, pois o processo é irreversível, e isso exige que a entropia aumente.

A questão é que a fórmula citada vale apenas para processos reversíveis. Ora, nesse caso (bom, não que o da chaleira não fosse irreversível, mas lá estávamos falando de líquidos, que são mais simples de tratar), o processo é irreversível. Há uma mudança de volume, sem realização de trabalho, sem entrar calor. Não é sequer possível traçar o desenho de tal processo num diagrama $p - V$. Como calcular a entropia nesse caso?

A ideia é usar o fato de que a entropia é uma função de estado. Deste modo, só importa os valores finais e iniciais das quantidades termodinâmicas, não o caminho pelo qual se foi de um valor pra outro. Devemos, então, supor um processo **reversível** que leve de (p, V, T) para $(p/2, 2V, T)$. Uma ideia é fazer um processo isotérmico, que dobre o volume. Consequentemente, a pressão irá cair pela metade.

Num processo isotérmico, $dU = 0$. Deste modo, $dQ = -dW$. Como $dW = -pdV$, temos

$$\Delta S = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{pdV}{pV/nR} = \int nR \frac{dV}{V} = nR \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right] \quad (11)$$

Neste caso específico, onde $V_f = 2V_i$, temos

$$\Delta S = nR \ln(2) \quad (12)$$