

Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

Prof. Dr. Thiago C. Correra

**Espontaneidade dos processos e entropia**

# Energia interna e entalpia

$$\left. \begin{aligned} dH &= C_P dT - \mu_{JT} C_p dP \\ dU &= C_V dT - \mu_J C_V dV \end{aligned} \right\} dn = 0$$



Em qual sentido a rea~{a}o deve ocorrer?

# Por experiência sabemos que:

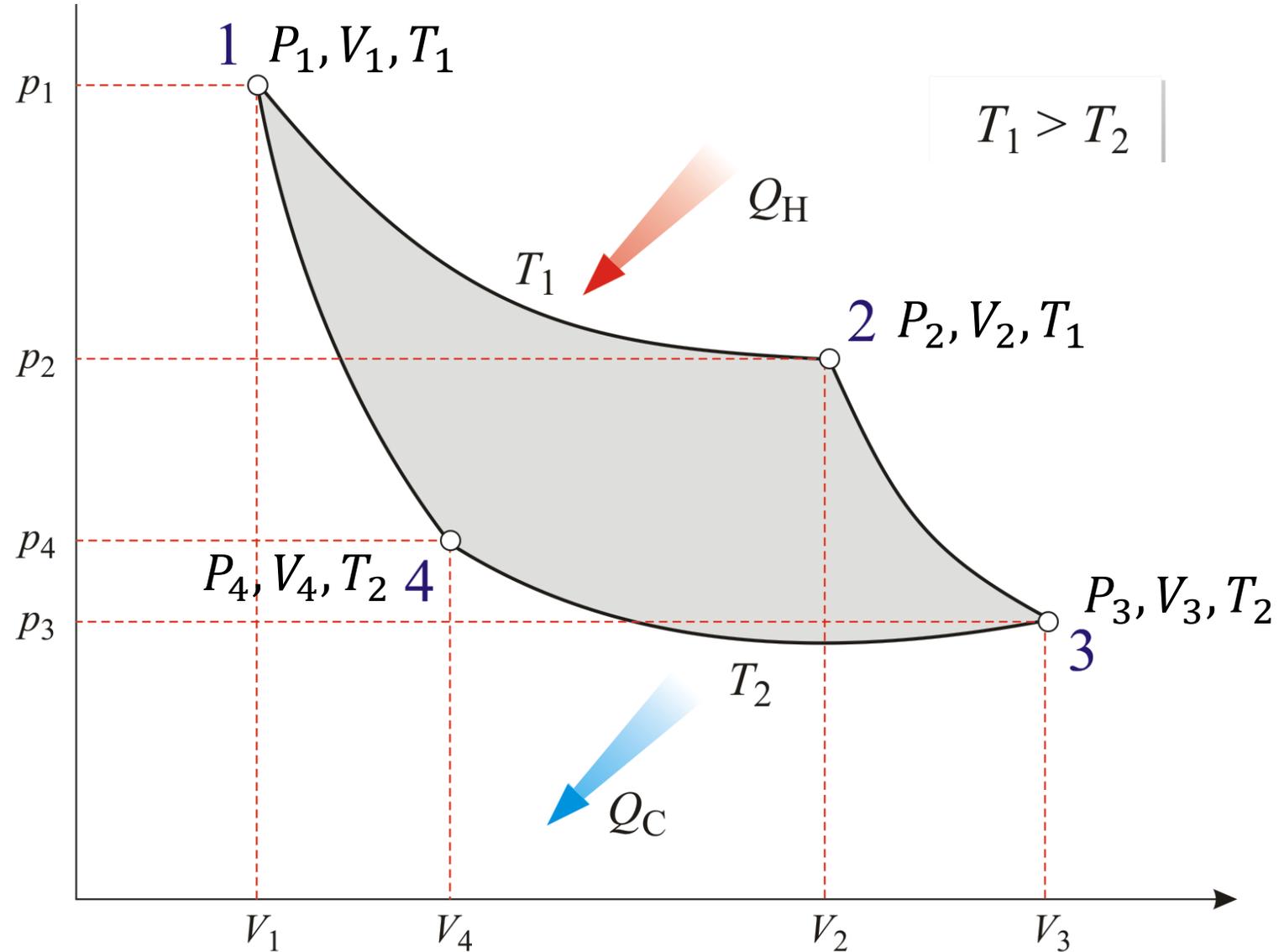
- Mola comprimida expande quando é solta, mas nunca uma mola solta se comprime;
- Massa quando abandonada em cai, mas não se observa uma massa subindo espontaneamente;
- Corpo quente tende a esfriar, etc ...

A primeira lei fornece o fluxo de energia envolvida em qualquer processo, seja ele calor ou trabalho

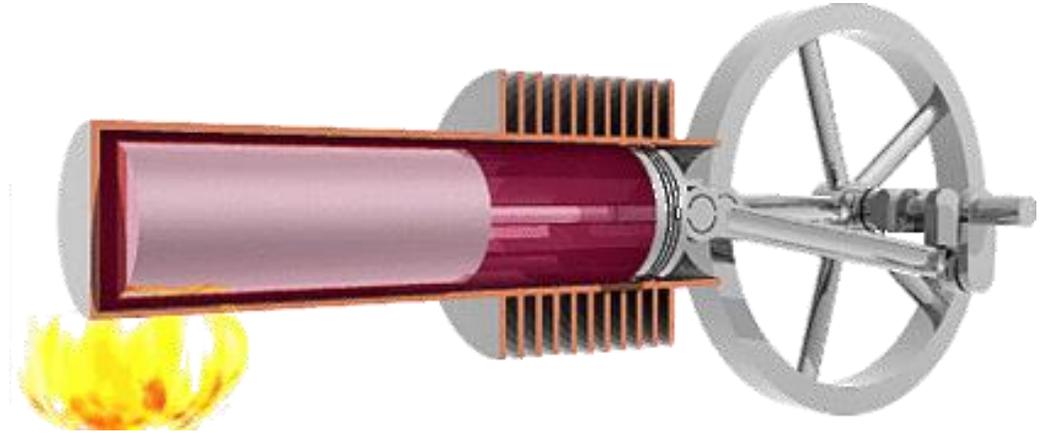
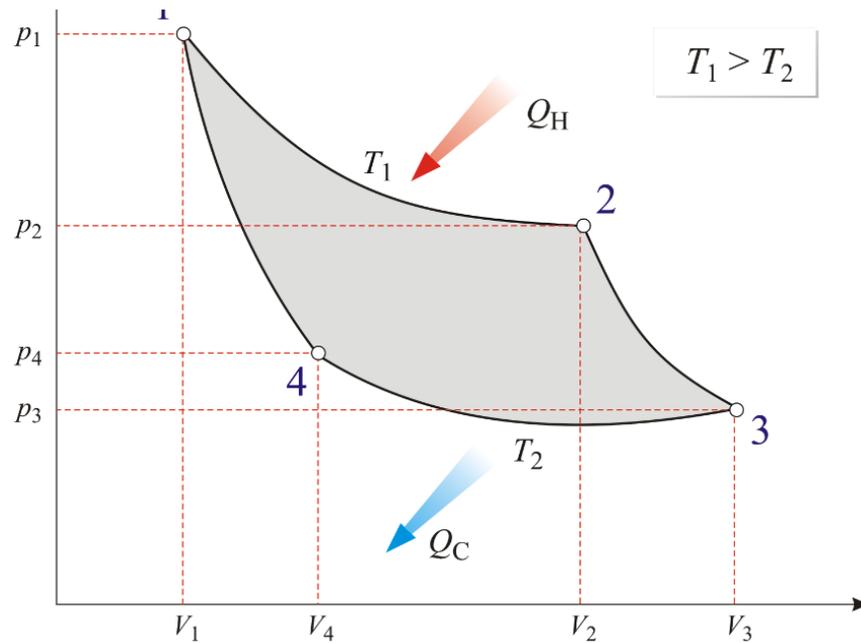
A segunda lei fornece uma medida da espontaneidade do processo

# Ciclo de Carnot

Idealização da máquina térmica de máxima eficiência



# Ciclo de Carnot



- 1→2 – Expansão isotérmica -  $dT = 0$
- 2→3 – Expansão adiabática -  $dq = 0$
- 3→4 – Contração isotérmica -  $dT = 0$
- 4→1 – Contração adiabática -  $dq = 0$



Glenn Morse – Tea-powered Stirling engine  
<https://www.youtube.com/watch?v=k2qUFHh1xTE>

# Étapas Isotérmicas

- 1→2 – Expansão isotérmica -  $dT = 0$

$$w_1 = - \int_1^2 P dV = -nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$dU = C_v dT = 0 = dq + dw$$

$$q_1 = -w_1 = nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

# Analogamente

- 3→4 – Contração isotérmica -  $dT = 0$

$$w_1 = - \int_3^4 P dV = -nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$q_3 = -w_3 = nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$$

# Etapas adiabáticas

- 2→3 – Expansão adiabática

$$dU_2 = dq_2 + dw_2$$

$$dU_2 = dw_2$$

$$dw_2 = C_v dT = nC_{Vm} dT$$

$$w_2 = nC_{Vm}(T_2 - T_1)$$

Qual o sinal de  $w_2$ ?

# Analogamente

- 4→1 – Contração adiabática

$$dU_4 = dw_4$$

$$dw_4 = C_v dT = nC_{Vm} dT$$

$$w_4 = nC_{Vm}(T_1 - T_2)$$

Qual o sinal de  $w_4$ ?

## Trabalho total

$$w_T = - \int_{\text{ciclo}} P dV = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$w_T = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$w_T = -nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + nC_{V,m}(T_2 - T_1) + \\ -nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) + nC_{V,m}(T_1 - T_2)$$

# Relação entre volumes

Para o segundo “tempo”:

$$dU_2 = dq_2 + dw_2 \quad dU_2 = dw_2$$

$$dw_2 = nC_{V_m} dT = -PdV \quad C_{V_m} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = R \ln \left( \frac{V_2}{V_3} \right)$$

$$\left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C_{V_m}}{R}} = \frac{V_2}{V_3}$$

# Analogamente

Para o quarto “tempo”:

$$dw_4 = nC_{Vm}dT = -PdV$$

$$C_{Vm} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = R \ln \left( \frac{V_1}{V_4} \right) \Rightarrow \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C_{Vm}}{R}} = \frac{V_1}{V_4}$$

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}, \quad \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

## Trabalho total

$$w_T = -nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + nC_{Vm} (T_2 - T_1) + \\ -nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) + nC_{Vm} (T_1 - T_2)$$

$$w_T = -nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) - nRT_2 \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$w_T = -nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) (T_1 - T_2)$$

# Eficiência máquina térmica

$$\varepsilon = \frac{\text{trabalho feito}}{\text{calor aplicado}} = \frac{|w_T|}{|q_1|} \quad w_T = -nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) (T_1 - T_2)$$

$$\varepsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ ou } \varepsilon = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad q_1 = -nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Explique:

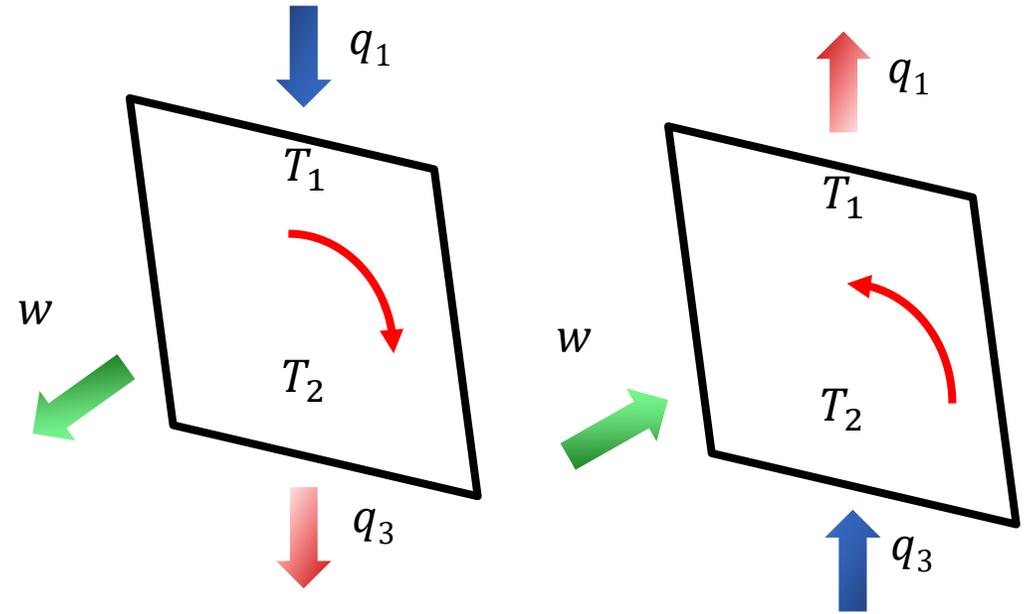
$$\lim_{T_C \rightarrow 0} \varepsilon = 1$$

$$\lim_{T_C \rightarrow T_H} \varepsilon = 0$$

# Eficiência resfriado/aquecedor

$$C = \frac{\text{calor retirado/aplicado}}{\text{trabalho feito}} = \frac{|q_3|}{|w_T|}$$

$$C = \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \text{ ou } C = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

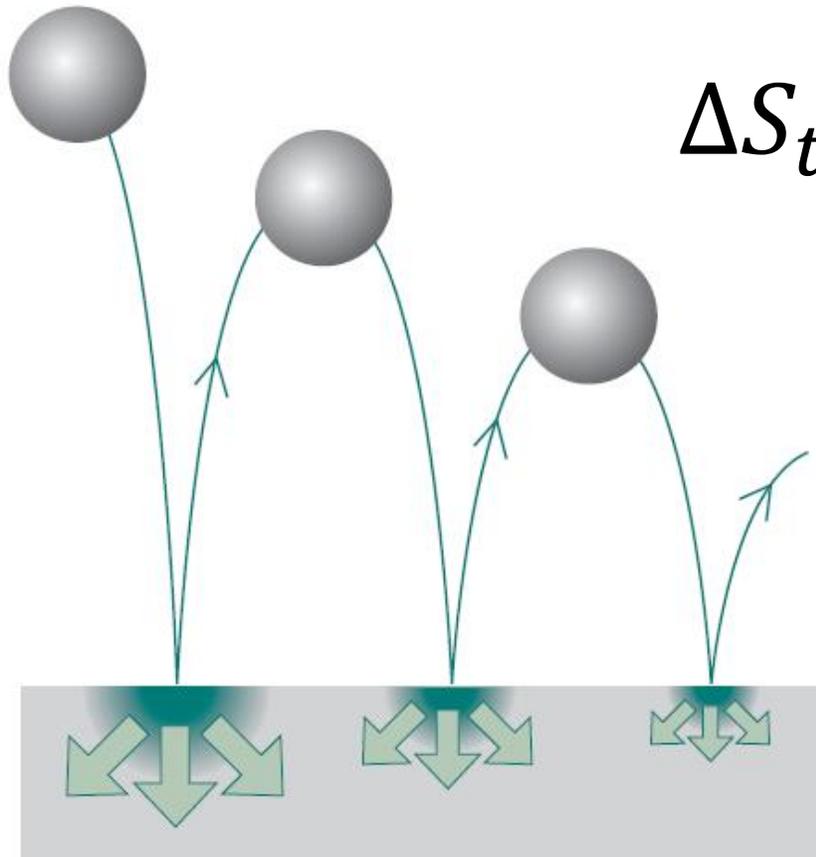


Explique:  $\lim_{T_C \rightarrow T_H} C = \infty$

É possível aplicar esse conceito de **eficiência** como **espontaneidade** para outros processos?

# Entropia

*“A entropia de um sistema isolado aumenta no sentido de um processo espontâneo”*



$$\Delta S_{total} > 0$$

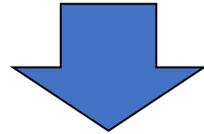
$$dS = \frac{dq_r}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_r}{T}$$

# Entropia é função de estado?

$$\Delta S = \oint \frac{dq_r}{T} = 0$$

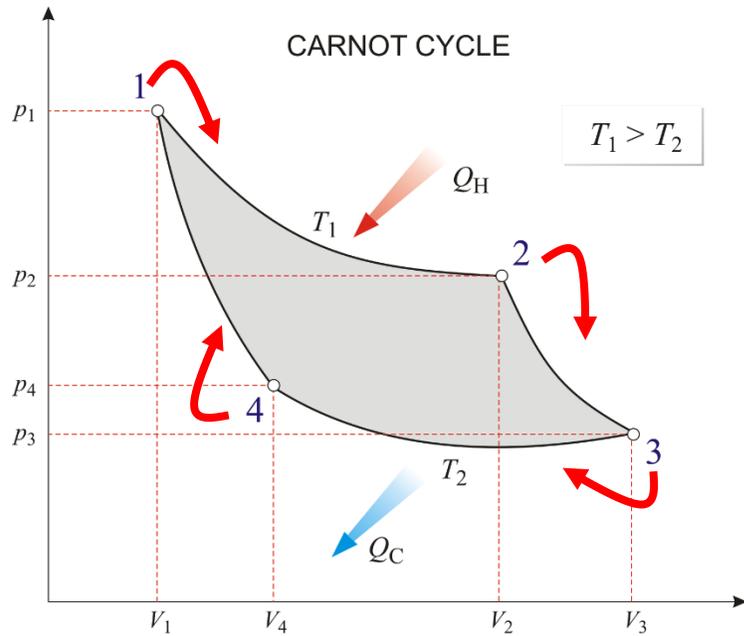
Independentemente do caminho será zero se for função de estado



Precisamos achar um ciclo genérico no qual:

- essa condição seja válida
- provar que vale para qualquer material de trabalho
- provar que vale para qualquer ciclo

# A matemática do caos



$$\oint \frac{\partial q_r}{T} = 0, dS = \frac{\partial q_r}{T}$$

$$\int_i^f \frac{\partial q_r}{T} = 0$$

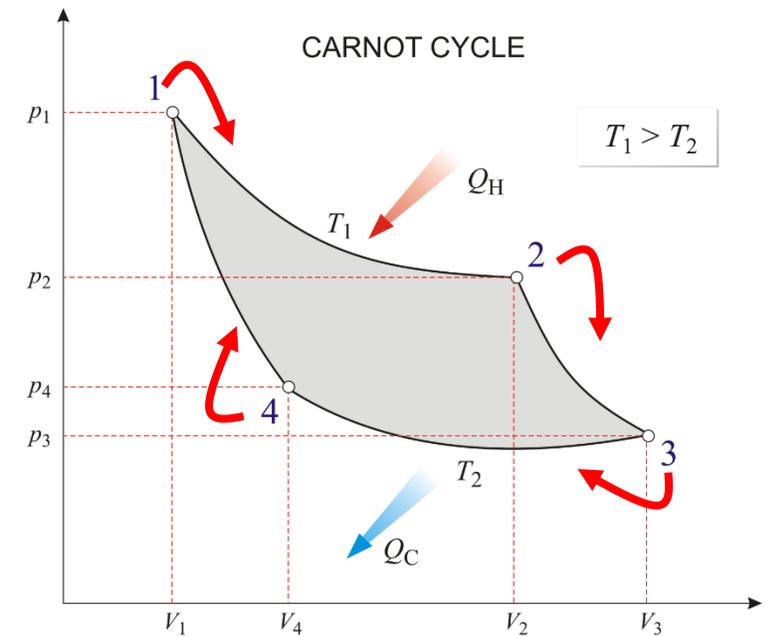
$$\int_i^f \frac{\partial q_r}{T} = \int_1 \frac{\partial q_1}{T} + \int_2 \frac{\partial q_2}{T} + \int_3 \frac{\partial q_3}{T} + \int_4 \frac{\partial q_4}{T}$$

$$\int_1 \frac{\partial q_1}{T} + \int_3 \frac{\partial q_3}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1 \partial q_1 + \frac{1}{T_2} \int_3 \partial q_3$$

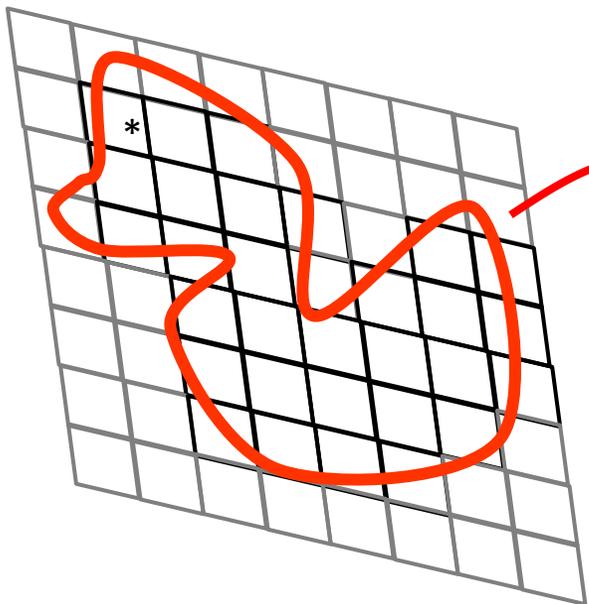
$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_2} = 0$$

$$\frac{nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)}{T_1} + \frac{nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)}{T_2} = 0$$

$$nR \left( \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) \right) = 0 \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$



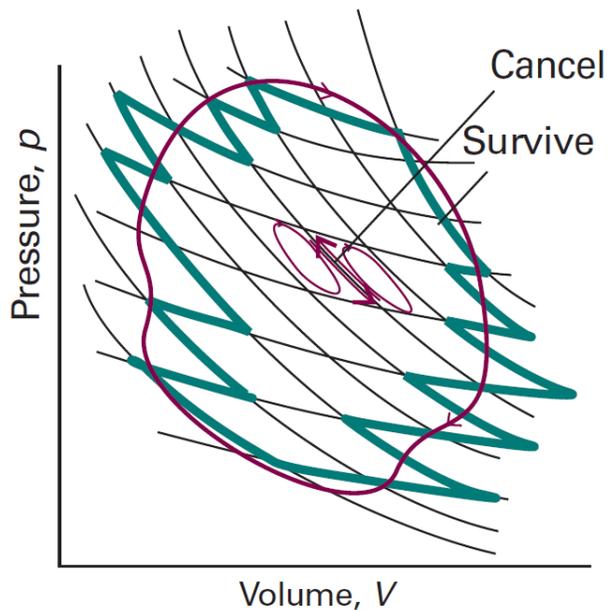
# Para qualquer ciclo!



Qualquer ciclo genérico pode ser representado por uma soma de ciclos de Carnot:

$$\int_A \frac{\partial q_r}{T} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{C_n} \frac{\partial q_r}{T}$$

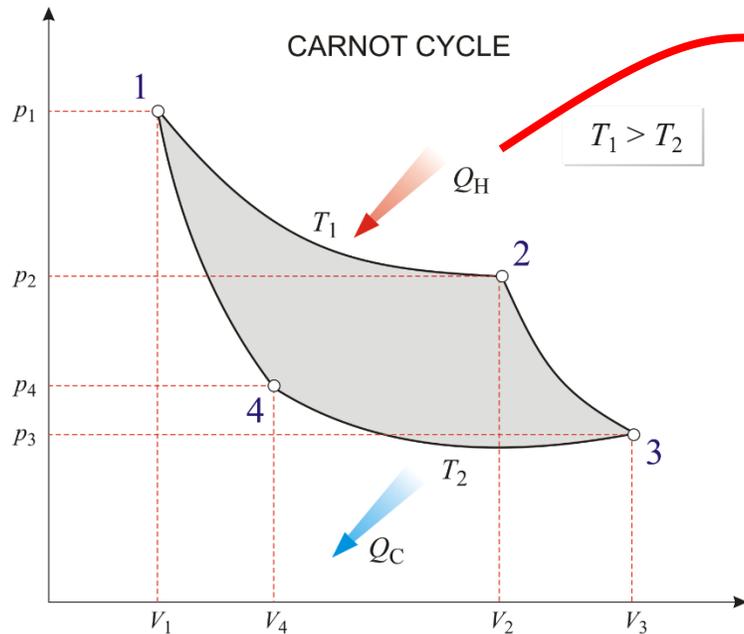
$$\int_A \frac{\partial q_r}{T} = 0!$$



\* Isso continua não sendo um pato

# Segunda lei da termodinâmica

*“É impossível construir um aparato que funcione em ciclos e que converta calor em trabalho sem que este aparato produza uma mudança na vizinhança”*

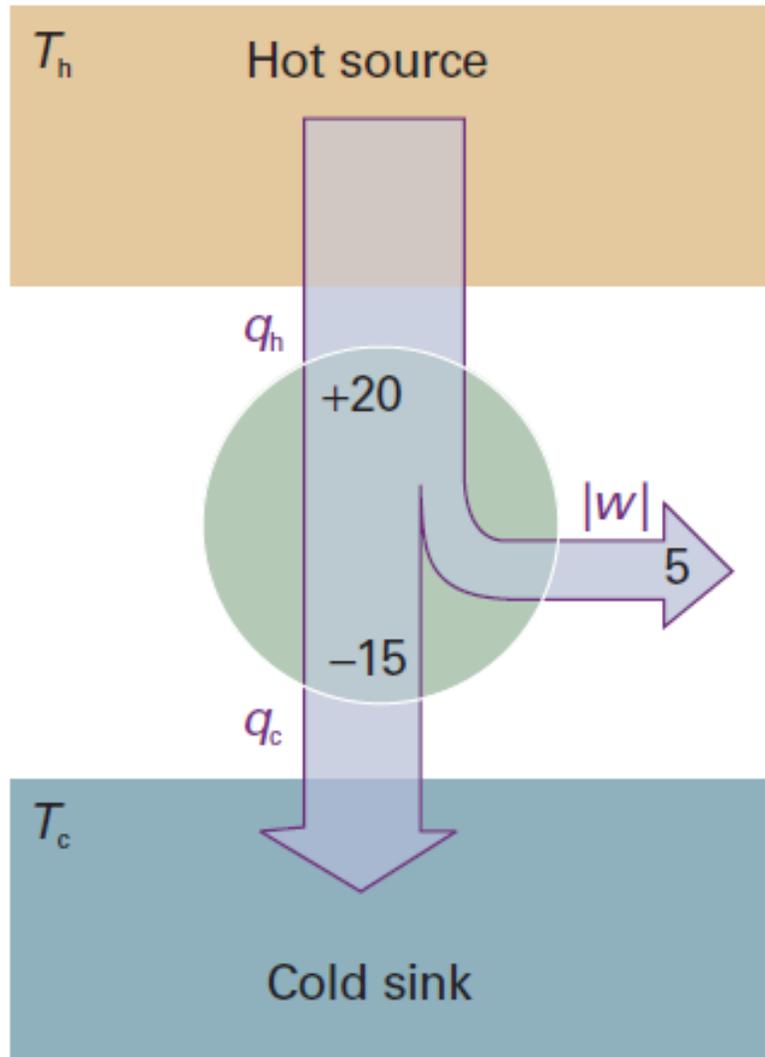


Calor aplicado para gerar trabalho é compensado pelo calor recebido da vizinhança em outra etapa do ciclo

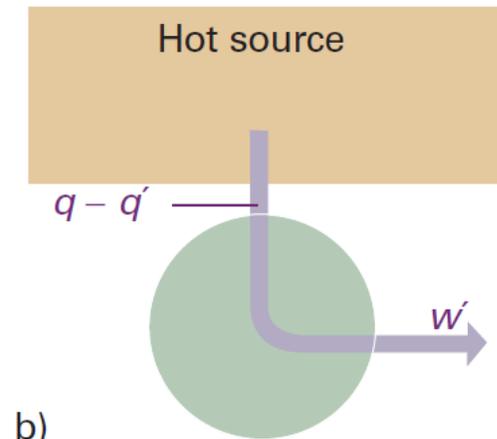
$$\oint \frac{\partial q}{T} = 0, dS = \frac{\partial q_r}{T}$$

# Trabalho e a diferença de temperatura

$$dS = \frac{dq_h}{T_h}$$



$$dS = \frac{dq_c}{T_c}$$

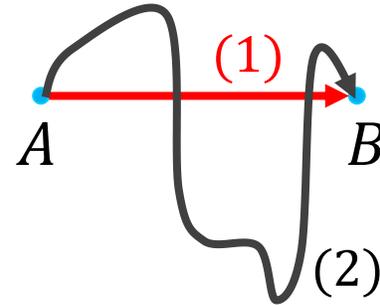


b)

Mas a primeira lei é obedecida?

# Seja espontâneo!

$$dU = dq + dw$$



(1) – caminho reversível  
(2) – caminho irreversível

$$dU_1 = dq_r + dw_r \quad dU_2 = dq_i + dw_i$$

$$dU_1 = dU_2$$

$$dq_r - PdV = dq_i - P_{ext}dV$$

$$dq_r = dq_i + (P - P_{ext})dV$$

$$dq_r = dq_i + (P - P_{ext})dV$$

Se for expansão:

$$dV > 0, P_{ext} < P$$

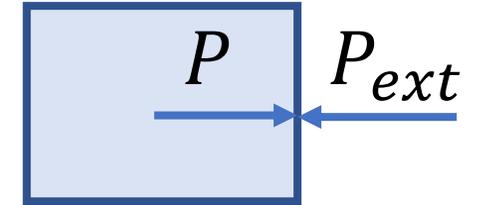
Se for compressão:

$$dV < 0, P_{ext} > P$$

Em ambos os casos:

$$(P - P_{ext})dV > 0$$

Para ser  
espontâneo



$$dq_r > dq_i \quad \frac{dq_r}{T} > \frac{dq_i}{T} \quad dS = \frac{dq_r}{T}$$

$$\oint \frac{\partial q_r}{T} > \oint \frac{\partial q_i}{T}$$

Inequação de Clausius

# Utilizando a inequação de Clausius

$$\oint \frac{\partial q_r}{T} > \oint \frac{\partial q_i}{T}$$

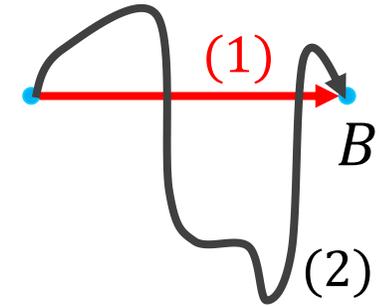
Processo irreversível  
e espontâneo

$$\oint \frac{\partial q_r}{T} = \oint \frac{\partial q_i}{T}$$

Processo reversível  
em equilíbrio

$$\oint \frac{\partial q_r}{T} < \oint \frac{\partial q_i}{T}$$

Processo irreversível  
e não espontâneo

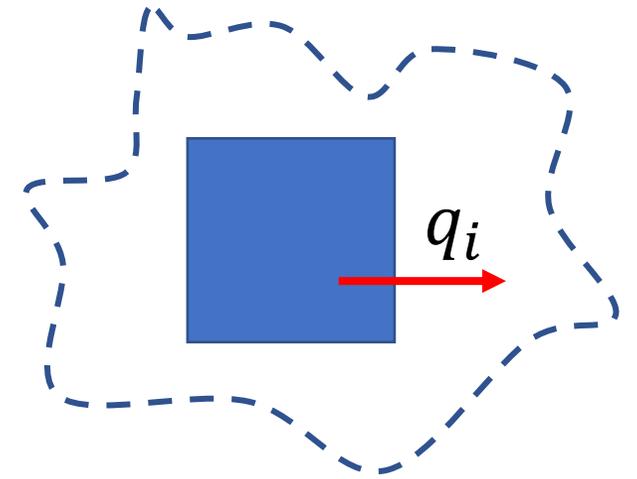


(1) – caminho reversível  
(2) – caminho irreversível

Para um processo espontâneo:

$$\oint \frac{\partial q_r}{T} > \oint \frac{\partial q_i}{T} \Rightarrow \oint \frac{\partial q_r}{T} - \oint \frac{\partial q_i}{T} > 0 \Rightarrow \oint \frac{\partial q_r}{T} + \oint \frac{-\partial q_i}{T} > 0$$

$$\oint \frac{\partial q_r}{T} + \oint \frac{\partial q_i(\text{vizinhança})}{T} > 0$$



$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{viz} > 0$$

Se o processo é espontâneo deve ocorrer um aumento da entropia total!

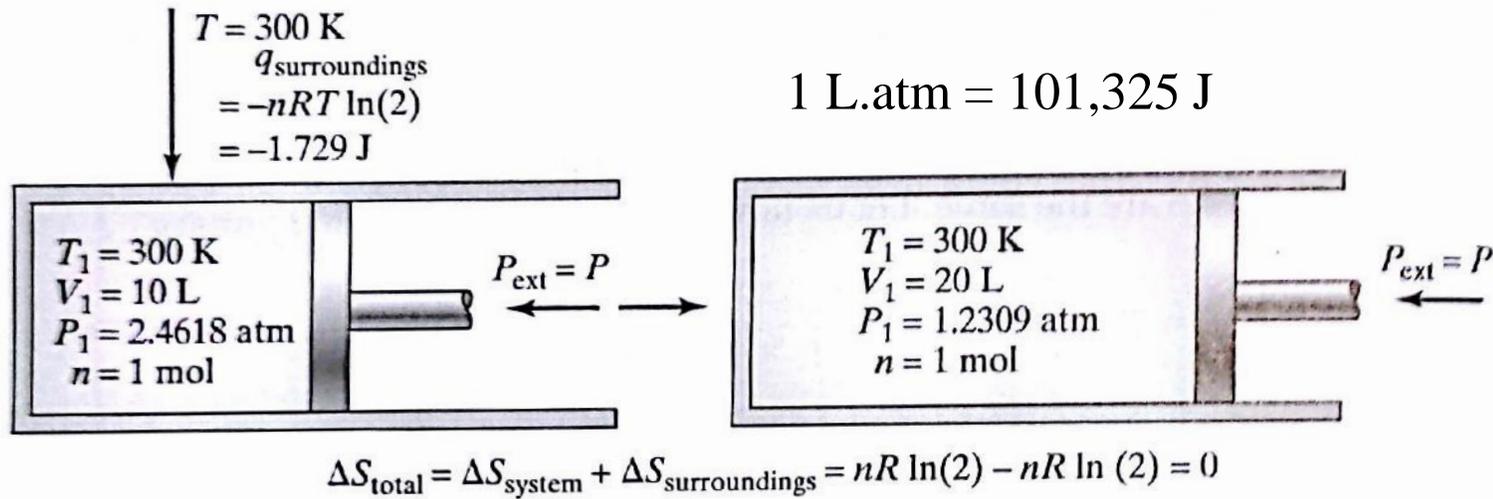
# Expansão a P constante

$$dU = dq + dw$$

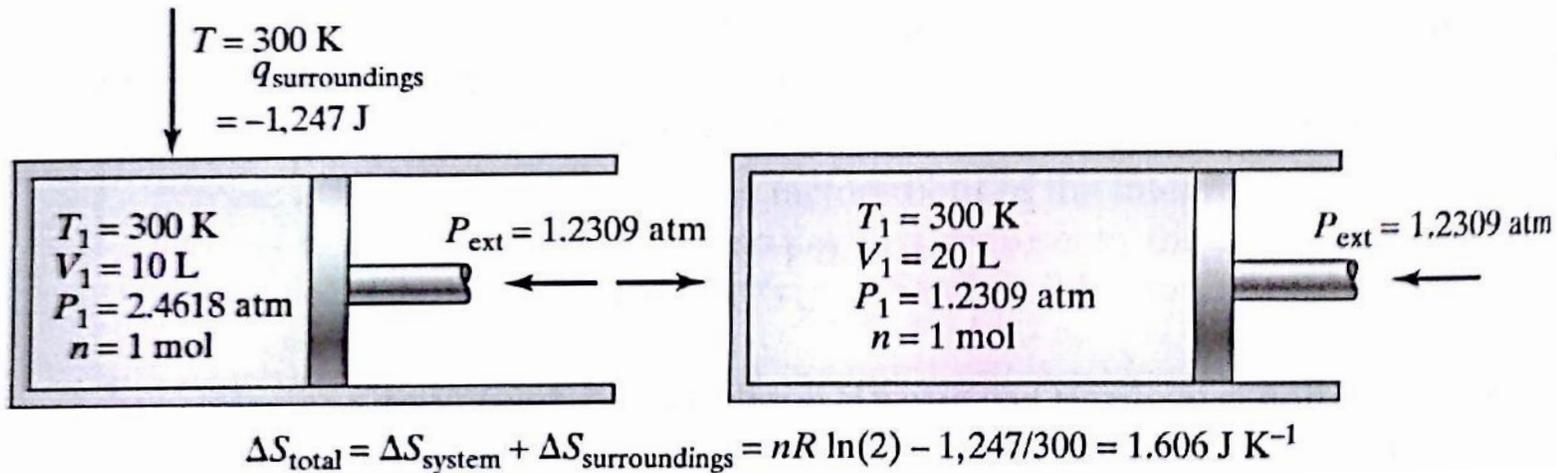
$$dq = -dw$$

$$dq_r = nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$dq_i = P_{ext} \Delta V$$

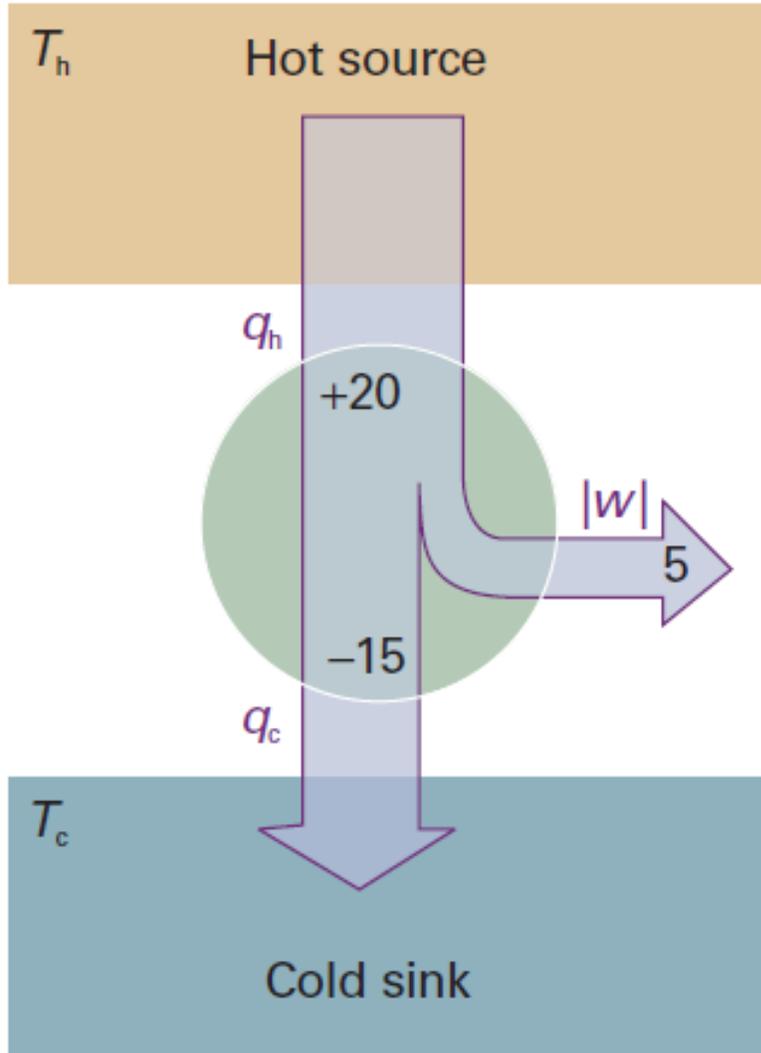


(A)



## Em resumo:

$$dS = \frac{dq_h}{T_h}$$



$$dS = \frac{dq_c}{T_c}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{ist} + \Delta S_{vi_z} > 0$$

Se o processo é espontâneo deve ocorrer um aumento da entropia total!