

# *Física II*

*4302112*

*Lucy V. C. Assali*

*Escritório: Edifício Alessandro Volta, Bloco C, sala 210.*

*Fone: 3091-7041*

*e-mail: lassali@if.usp.br*

# Termodinâmica

## 4<sup>a</sup> Parte

### Segunda lei da termodinâmica - 2

# O Teorema de Clausius: Entropia

Quando uma máquina térmica executa um ciclo reversível entre dois reservatórios térmicos de temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , em um ciclo de Carnot, vale a relação

$Q_1 > 0$ : quantidade de calor fornecida ao sistema pela fonte quente

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

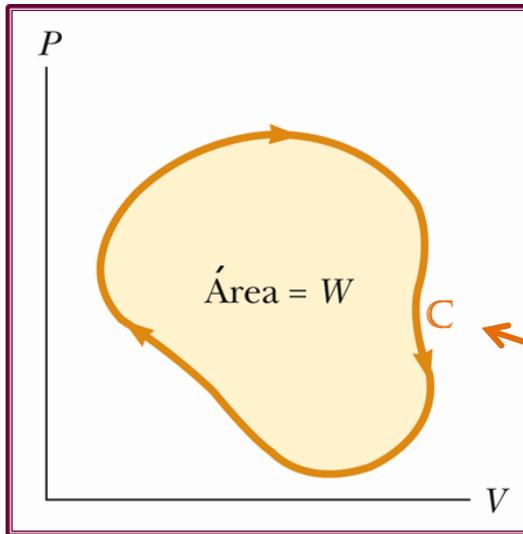
$Q_2 > 0$ : quantidade de calor fornecida pelo sistema à fonte fria

Retomando a convenção de que  $Q$  sempre representa a *quantidade de calor fornecida ao sistema*, a relação acima fica

$$\frac{Q_1}{T_1} = - \frac{Q_2}{T_2} \implies$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \equiv \sum \frac{Q}{T} = 0$$

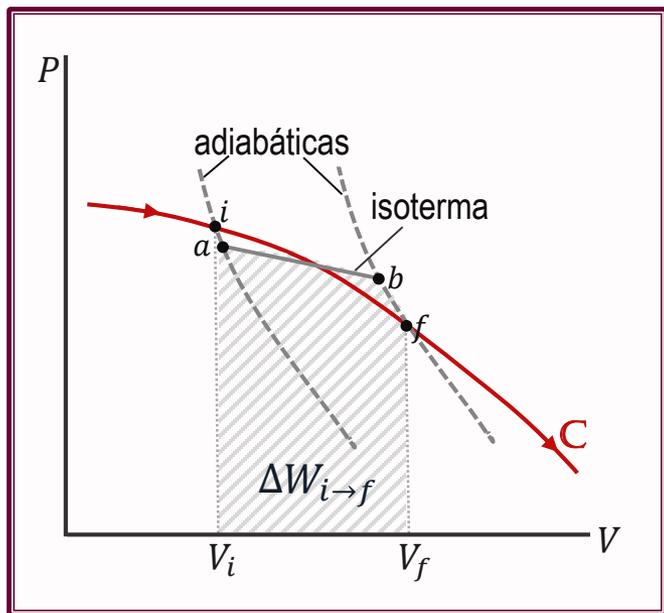
ciclo de Carnot (reversível)



Resultado análogo vale para qualquer ciclo reversível, ou seja, qualquer transformação reversível representada por um caminho  $C$  fechado em um diagrama  $(P, V)$

# O Teorema de Clausius: Entropia

Vejam como chegar ao teorema de Clausius para qualquer ciclo reversível através da redução da curva  $C$  em uma sucessão de ciclos de Carnot infinitesimais. Vamos mostrar que se pode substituir uma pequena porção da curva  $C$  por um caminho formado por uma porção de uma isoterma e por duas porções de adiabáticas, sem alterar o trabalho  $\Delta W$  e o calor  $\Delta Q$  associados com essa porção. No diagrama  $P \times V$ , mostrado na figura, apresentamos uma pequena porção da curva  $C$  entre os pontos  $i$  e  $f$ , bem como as adiabáticas que passam por  $i$  e  $f$ . Seja  $ab$  uma porção de isoterma situada entre essas duas adiabáticas, escolhidas de tal forma que a área entre o caminho  $iabf$  e o eixo dos  $V$  (trabalho  $\Delta W_{iabf}$ ) seja igual a área do arco  $if$  ao longo de  $C$  e o eixo dos  $V$  ( $\Delta W_{if}$ ). Por construção, temos que



$$\Delta W_{iabf} = \Delta W_{if}$$

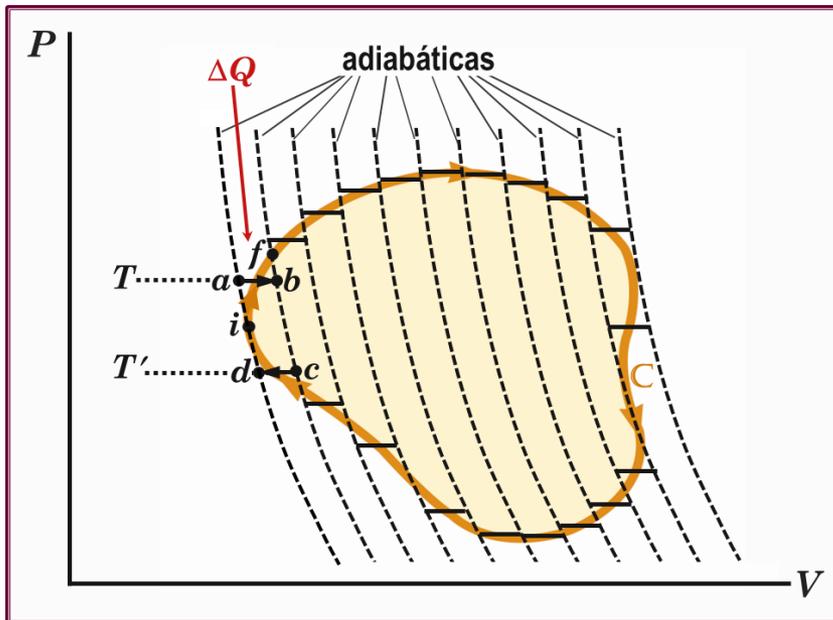
Como  $\Delta U = U_f - U_i$  é a mesma ao longo dos dois caminhos, então  $\Delta Q_{iabf} = \Delta Q_{if}$ . Mas, como  $ia$  e  $bf$  são porções adiabáticas, então  $\Delta Q_{ia} = \Delta Q_{bf} = 0$ , de modo que

$$\Delta Q_{ab} = \Delta Q_{if}$$

ou seja, o calor transferido ao longo de  $if$  é o mesmo que ao longo da isoterma  $ab$ .

# O Teorema de Clausius: Entropia

Seja  $S$  o sistema que descreve o ciclo  $C$ . Vamos introduzir um sistema auxiliar  $S'$ , que pode ser pensado como uma máquina de Carnot operando entre o sistema  $S$  e um reservatório térmico quente auxiliar à temperatura  $T_0$ , superior a todas as temperaturas atravessadas por  $S$  ao percorrer o ciclo  $C$ . Como mostra a figura, num diagrama  $P \times V$ , podemos imaginar  $C$  recoberto por um conjunto de adiabáticas e isotermas, escolhidas como fizemos anteriormente. Assim, por exemplo, para uma expansão isotérmica  $a \rightarrow b$ , à uma temperatura  $T$ , que substitui o pequeno trecho  $i \rightarrow f$  de  $C$ , é preciso fornecer a  $S$  o calor



$$\Delta Q = \Delta Q_{ab} = \Delta Q_{if}$$

Para fornecer  $\Delta Q$  à  $S$ , a máquina de Carnot  $S'$  funciona como um motor térmico entre  $S$  (fonte fria  $\Rightarrow$  trecho  $ab$  à temperatura  $T$ ) e a fonte quente à temperatura  $T_0$ . A quantidade de calor  $\Delta Q'$  fornecida pela fonte quente a  $S'$ , para que ela transfira  $\Delta Q$  a  $S$  é dada por

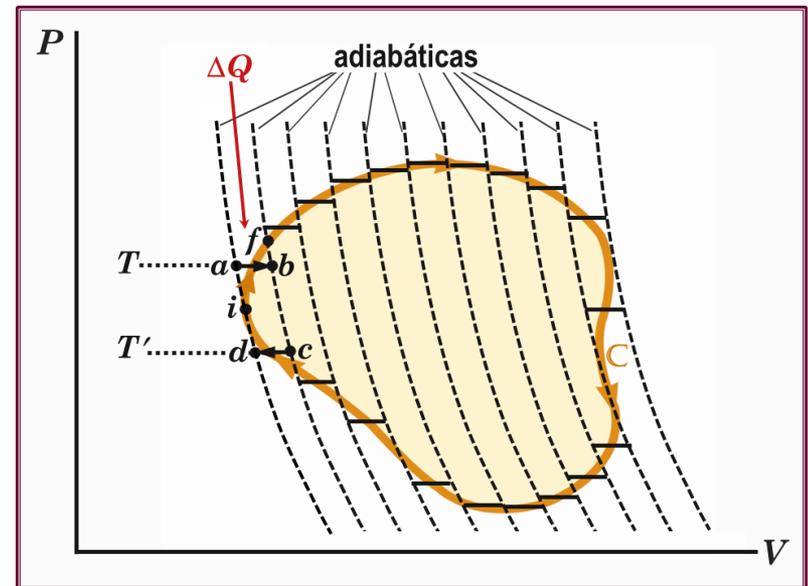
$$\Delta Q' = T_0 \frac{\Delta Q}{T}$$

# O Teorema de Clausius: Entropia

No trecho  $c \rightarrow d$ , continua valendo o mesmo resultado, mas  $\Delta Q$  e  $\Delta Q'$  são ambos  $< 0$  e a máquina de Carnot  $S'$  funciona como um refrigerador entre  $S$  (fonte fria  $\Rightarrow$  trecho  $cd$  à temperatura  $T'$ ) e a fonte quente à temperatura  $T_0$ . Se aumentarmos o número de adiabáticas que recobrem  $C$ , formando uma malha cada vez mais fina, podemos passar ao limite em que as trocas de calor são infinitesimais e a quantidade total de calor  $Q'$  removida da fonte quente ao longo de todo o ciclo  $C$  é

$$Q' = \sum \Delta Q = \oint_C dQ' = T_0 \oint_C \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta Q' = T_0 \frac{\Delta Q}{T}$$



# O Teorema de Clausius: Entropia

$$Q' = \sum \Delta Q = \oint_C \dot{d}Q' = T_0 \oint_C \frac{\dot{d}Q}{T}$$

A temperatura  $T$  varia ao longo de cada porção infinitesimal de  $C$ , e representa sempre uma das isotermas pelos quais substituímos trechos correspondentes de  $C$ . Como essas isotermas fazem parte dos ciclos de Carnot da máquina de Carnot  $S'$ , podemos dizer que  $T$  é a temperatura do sistema auxiliar  $S'$  durante a transferência a  $S$  da quantidade de calor  $\dot{d}Q$ . Completado o ciclo tanto  $S$  como  $S'$  voltaram aos seus estados iniciais de equilíbrio e o único efeito resultante no ciclo é remover a quantidade de calor  $Q'$  da fonte à temperatura  $T_0$  e realizar uma quantidade de trabalho equivalente (área interna ao ciclo  $C$ ). Pelo enunciado de Kelvin da **2ª Lei da Termodinâmica**, isto só é possível se  $Q' \leq 0$ , ou seja, se

$$\oint_C \frac{\dot{d}Q}{T} \leq 0$$



*Desigualdade de Clausius*

# O Teorema de Clausius: Entropia

Se o ciclo  $C$  é reversível, o mesmo raciocínio pode ser repetido com  $C$  descrito em sentido inverso ( $\vec{d}Q \rightarrow -\vec{d}Q$ ), o que leva à

$$-\oint_C \frac{\vec{d}Q}{T} \leq 0$$

Juntando os dois resultados chegamos ao *Teorema de Clausius* generalizado:

$$\oint_C \frac{\vec{d}Q}{T} = 0 \implies C \text{ reversível}$$

$$\oint_C \frac{\vec{d}Q}{T} \leq 0 \implies C \text{ irreversível}$$

# Exemplo do Teorema de Clausius

Dadas uma fonte quente à temperatura  $T_1$  e uma fonte fria à temperatura  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ), o rendimento ( $\eta_R$ ) de uma máquina térmica reversível (de Carnot), operando entre estas duas fontes é

$$\eta_R = \frac{W_R}{Q_{1R}} = 1 - \frac{Q_{2R}}{Q_{1R}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Para uma máquina térmica real, o rendimento ( $\eta_I$ ) é sempre menor, e dado por

$$\eta_I = \frac{W_I}{Q_{1I}} = 1 - \frac{Q_{2I}}{Q_{1I}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

→

$$\frac{Q_{2I}}{Q_{1I}} > \frac{T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{Q_{2I}}{T_2} > \frac{Q_{1I}}{T_1}$$

recuperando a convenção  
( $> 0 \Rightarrow$  fornecida ao sistema)

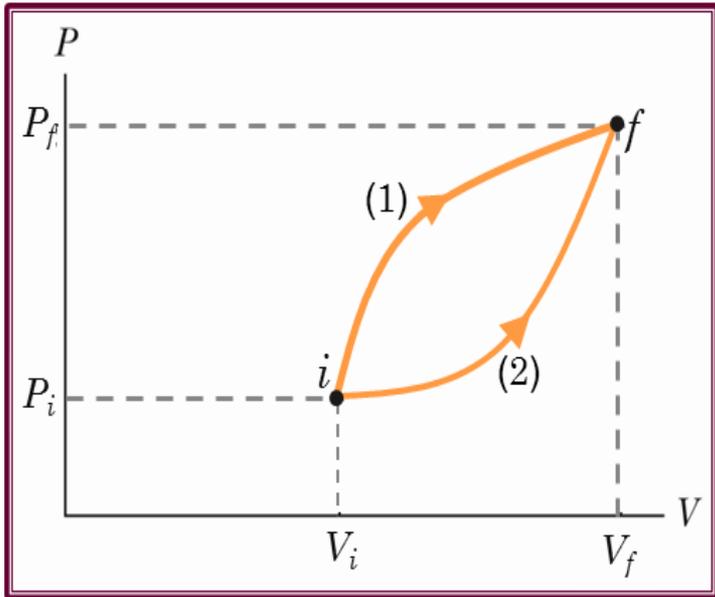
$$-\frac{Q_{2I}}{T_2} > \frac{Q_{1I}}{T_1} \longrightarrow \frac{Q_{1I}}{T_1} + \frac{Q_{2I}}{T_2} < 0$$

**Desigualdade de Clausius:** Todas as máquinas reais são menos eficientes do que a máquina de Carnot porque elas não operam através de um ciclo reversível

# Entropia: Processos Reversíveis

Consequência do teorema de Clausius: Nova função de estado associada a um estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema  $\Rightarrow$  Entropia

Sejam  $i$  e  $f$  dois estados de equilíbrio termodinâmico de um sistema. Em geral, podemos passar de  $i$  para  $f$  por diferentes caminhos (processos) como os caminhos (1) e (2) no gráfico  $P \times V$  da figura. Vamos dividir cada um dos dois caminhos em caminhos infinitesimais reversíveis, de modo que as trocas de calor infinitesimais sejam  $\delta Q_R$ . Decorre do teorema de Clausius que a integral



$$\int_i^f \frac{\delta Q_R}{T}$$

tem o mesmo valor para todos os caminhos reversíveis que ligam os estados de equilíbrio termodinâmico  $i$  e  $f$ . De fato, se formos de  $i$  até  $f$  pelo caminho (1) e voltarmos de  $f$  para  $i$  pelo caminho (2), teremos descrito um ciclo reversível, de modo que o teorema de Clausius dá

$$\int_{i_{(1)}}^f \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{f_{(2)}}^i \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

# Entropia: Processos Reversíveis

No entanto, como  $\int_{f(2)}^i \frac{\delta Q_{\mathbf{R}}}{T} = - \int_{i(2)}^f \frac{\delta Q_{\mathbf{R}}}{T}$ , temos como resultado que a integral independe do caminho, ou seja

$$\int_{i(1)}^f \frac{\delta Q_{\mathbf{R}}}{T} = \int_{i(2)}^f \frac{\delta Q_{\mathbf{R}}}{T}$$



Podemos definir uma função de estado do sistema  $\Rightarrow$  Entropia  $S$  tal que

$$\int_i^f \frac{\delta Q_{\mathbf{R}}}{T} = S_f - S_i \quad (\text{J/K})$$

# A Segunda Lei da Termodinâmica: Entropia

Especificar que a entropia  $S$  de um sistema termodinâmico é uma função de estado significa que  $S$  fica completamente definida (a menos de uma constante aditiva arbitrária  $S_0$ ) quando especificamos o estado do sistema. Para um fluido homogêneo, por exemplo, temos que um estado de equilíbrio é especificado por qualquer par das variáveis  $P, V, T$ :

$$S = S(V, T); \quad S = S(T, P); \quad S = S(P, V)$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{R}}}{T}$$

# Entropia

## Exemplos:

### 1) Processo adiabático reversível:

$$\boxed{\dot{d}Q_{\mathbf{R}} = 0 \longrightarrow \Delta S = 0 \longrightarrow S = \text{constante}} \quad (\text{isentrópico})$$

### 2) Transição de fase:

$P$  e  $T$  são constantes ( $T =$  temperatura de transição)  $\therefore$  isotérmico reversível

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f \dot{d}Q_{\mathbf{R}} = \frac{\Delta Q_{\mathbf{R}}}{T} \quad \therefore \boxed{\Delta S = \frac{mL}{T}}$$

$\Rightarrow$  Fusão de 1 kg de gelo à 1 atm:  $L = 79,6 \text{ cal/g}$

$$\Delta S = S_{\text{água}} - S_{\text{gelo}} = \frac{79,6 \times 10^3}{273} \approx 292 \text{ cal/K} = 1220 \text{ J/K}$$

### 3) Fluido incompressível, sem dilatação:

$P$  e  $V$  são constantes ( $T_i$  para  $T_f$ ) e capacidade térmica  $\mathbb{C}$  constante

$$\dot{d}Q_{\mathbf{R}} = \mathbb{C}dT \quad \therefore \Delta S = \mathbb{C} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \mathbb{C} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) \quad \therefore \boxed{S = \mathbb{C} \ln T + \text{constante}}$$

# Entropia

## Exemplos:

4) Entropia de um gás ideal: Entropia por mol de substância  $s = S/n$

$$ds = \frac{\dot{d}Q_R}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \rightarrow \text{qualquer fluido}$$

⇒ Gás ideal:  $dU = C_V(T)dT$  e  $PV = RT$

⇒  $s = s(V, T)$

$$ds = C_V(T) \frac{dT}{T} + \frac{RT}{V} \frac{dV}{T} = C_V(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$s_f - s_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) \frac{dT}{T} + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \therefore \Delta s = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) \frac{dT}{T} + R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Se  $C_V = \text{cte.}$  no intervalo de temperatura  $(T_i, T_f)$ :

$$s(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{cte.}$$

# Entropia

Assim,  $S(V, T) = n s(V, T) \rightarrow$  grandeza extensiva, proporcional à massa do sistema. O volume  $V$  é outro exemplo de uma grandeza extensiva, ao passo que  $P$  e  $T$  são grandezas intensivas, pois seus valores nos pontos de equilíbrio termodinâmico permanecem os mesmos se se amplia ou reduz o tamanho do sistema.

$$\Rightarrow \underline{s = s(T, P)}$$

$$\begin{aligned} ds &= \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \\ dU &= C_V(T)dT \\ PdV &= RdT - VdP \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} ds &= C_V(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \\ &= C_P(T) \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP \end{aligned}$$

*PV = RT*

# Entropia

$$\Rightarrow \underline{s = s(T, P)}$$

$$ds = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$dU = C_V(T)dT$$

$$PdV = RdT - VdP$$

$$ds = C_V(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP = \underbrace{(C_V + R)}_{C_P} \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP$$
$$= C_P(T) \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP$$

$$s_f - s_i = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) \frac{dT}{T} - R \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} \therefore \Delta s = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right)$$

Se  $C_P = \text{cte.}$  no intervalo de temperatura  $(T_i, T_f)$ :

$$s(T, P) = C_P \ln T - R \ln P + \text{cte.}$$

# Entropia

$$\Rightarrow \underline{s = s(P, V)}$$

É só substituir  $T =$

$$\frac{PV}{R}$$

$$s(T, P) = C_P \ln T - R \ln P + \text{cte.}$$

$$s(P, V) = C_P \ln V + C_V \ln P + \text{cte.}$$

Colocando  $C_V$  em evidência e lembrando que  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ , obtemos

$$s(P, V) = C_V \ln (PV^\gamma) + \text{cte.}$$

Processo adiabático reversível:  $PV^\gamma = \text{constante} \rightarrow S = \text{constante}$

# A Segunda Lei da Termodinâmica: Entropia

Especificar que a entropia  $S$  de um sistema termodinâmico é uma função de estado significa que  $S$  fica completamente definida (a menos de uma constante aditiva arbitrária  $S_0$ ) quando especificamos o estado do sistema. Para um fluido homogêneo, por exemplo, temos que um estado de equilíbrio é especificado por qualquer par das variáveis  $P, V, T$ :

$$S = S(V, T); \quad S = S(T, P); \quad S = S(P, V)$$

$$dS = \frac{dQ_{\mathbf{R}}}{T}$$

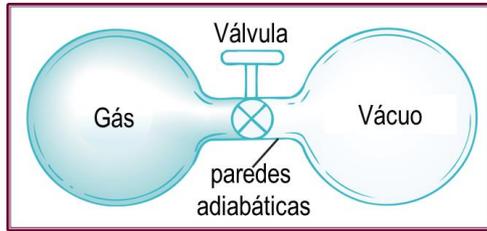
# Variação da Entropia: Processos Irreversíveis

Se um sistema sofre uma transformação *irreversível* de um estado inicial  $i$  a um estado final  $f$ , onde  $i$  e  $f$  são estados de equilíbrio termodinâmico, qual a variação da entropia correspondente? Como a entropia não depende do caminho seguido no processo que leva o sistema de  $i$  para  $f$ , então qualquer processo equivalente reversível pode ser usado para calcular a variação da entropia

## Exemplos:

### 1) Expansão livre de um gás:

Neste processo, existe uma variação do volume ( $V_i \rightarrow V_f$ , com  $V_f > V_i$ ) e temos



ainda que:  $\Delta U = \Delta Q_I = \Delta W_I = 0$  (embora  $PdV > 0$ , ou seja,  $dW_I \neq dW_R$ ). Como  $\Delta U = 0 \rightarrow \Delta T = 0$  (gás ideal) podemos tomar como processo reversível um processo isotérmico ( $T = \text{constante}$ ), para calcular a variação da entropia

da expansão livre do gás. Utilizando a expressão de  $S(V, T)$  com  $T_f = T_i$ :

$$\Delta S(V, T) = S_f - S_i = n R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

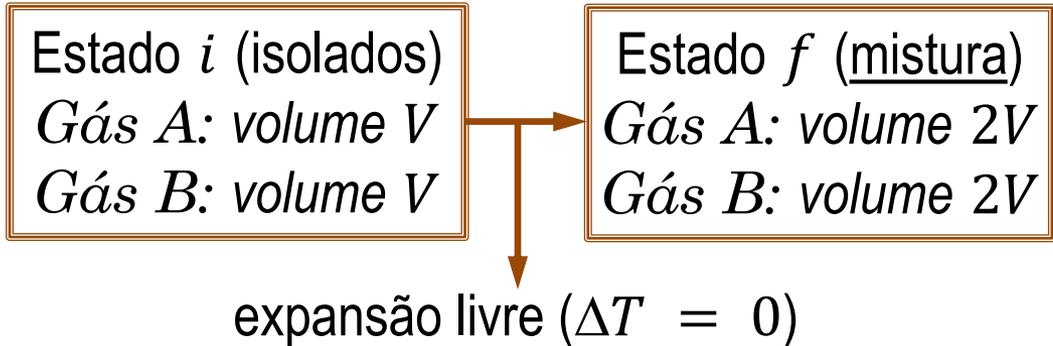
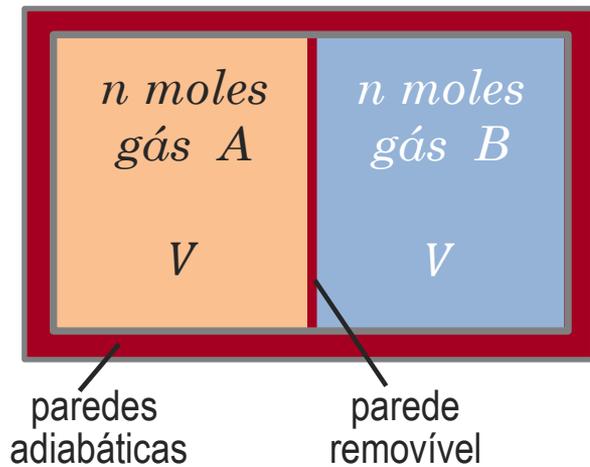
Se  $V_f = 2V_i$

$$\Delta S(V, T) = n R \ln 2$$

# Variação da Entropia: Processos Irreversíveis

OBS.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{processo isotérmico reversível} \rightarrow d\dot{Q}_R = T dS > 0 \\ \text{expansão livre} \rightarrow d\dot{Q}_I = 0 \quad \text{e} \quad \Delta S > 0 \end{array} \right.$

## 2) Difusão de um gás em outro:

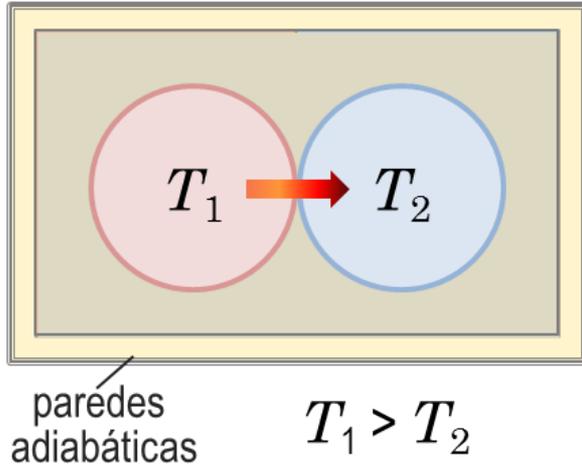


$$\Delta S = 2nR \ln 2 > 0$$

**Obs.:** em uma mistura cada gás se comporta como se ocupasse sozinho todo o volume ocupado pela mistura

# Variação da Entropia: Processos Irreversíveis

## 3) Condução de calor:



Calor flui do corpo ① para o corpo ②, mas a variação da quantidade de calor do sistema é nula. Neste processo irreversível existe variação da temperatura de cada um dos corpos: ①  $T_1 \rightarrow T_f$  e ②  $T_2 \rightarrow T_f$ . Para calcularmos a variação da entropia deste processo irreversível, podemos tomar como processo reversível a remoção infinitesimal de calor ( $\vec{d}Q_R = mcdT$ ) do corpo à tem-

peratura  $T_1$  por contato térmico com um reservatório a essa temperatura e transferí-la para o corpo à temperatura  $T_2$  utilizando um reservatório à essa temperatura. Utilizando-se uma sucessão de reservatórios com temperaturas variando gradualmente (de maneira infinitesimal) entre os extremos de temperatura, podemos obter a variação de entropia do processo de condução de calor entre os dois corpos. Antes de calcularmos  $\Delta S$ , vamos calcular  $T_f$ .

# Variação da Entropia: Processos Irreversíveis

## 3) Condução de calor (continuação)

Sejam  $m_1$  e  $m_2$  as massas dos corpos e  $c_1$  e  $c_2$  seus calores específicos. A variação de temperatura de cada um deles, por processos reversíveis, no sistema isolado por paredes adiabáticas, pode ser escrita em termos da variação da quantidade de calor:

$$\Delta Q_{\mathbf{R}} = \Delta Q_{1\mathbf{R}} + \Delta Q_{2\mathbf{R}} = m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow m_1 c_1 T_f + m_2 c_2 T_f = m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 \rightarrow T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

depende da massa e do calor específico dos corpos

Se  $m_1 = m_2 = m$  e  $c_1 = c_2 = c$ , temos que

$$T_f = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$$

# Variação da Entropia: Processos Irreversíveis

## 3) Condução de calor (continuação)

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_R}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_R}{T} \\ &= m c \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + m c \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = m c \left[ \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right) + \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right) \right] \\ &= m c \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) = 2 m c \ln \left( \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \right)\end{aligned}$$

$$\Delta S = 2 m c \ln \left[ \frac{\frac{1}{2} (T_1 + T_2)}{\sqrt{T_1 T_2}} \right] > 0$$

resultado aplicável, também, para a mistura de duas massas iguais do mesmo fluido de calor específico  $c$ , inicialmente a temperaturas diferentes

# Variação da Entropia: Processos Irreversíveis

## 3) Condução de calor (continuação)

### Exemplo de cálculo da variação da entropia:

Mistura-se 1 ℓ (1 kg) de água a 27°C com 1 ℓ de água a 90°C. Sabendo que  $c = 1 \text{ kcal}/(\text{kg K}) = 4,186 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg K})$ , calcular a variação da entropia do processo.

$$T_f = \frac{1}{2} (T_1 + T_2) = \frac{1}{2} (300 + 363) = 331,5\text{K}$$

$$\sqrt{T_1 T_2} = \sqrt{(300)(363)} = 330\text{K}$$

$$\Delta S = 2 (1) (4,186 \times 10^3) \ln \left[ \frac{331,5}{330} \right] = 38 > 0 \Rightarrow \boxed{\Delta S = 38 \text{ J/K}}$$

# Princípio do Aumento da Entropia

## Teorema de Clausius

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \text{ para } C \text{ irreversível}$$

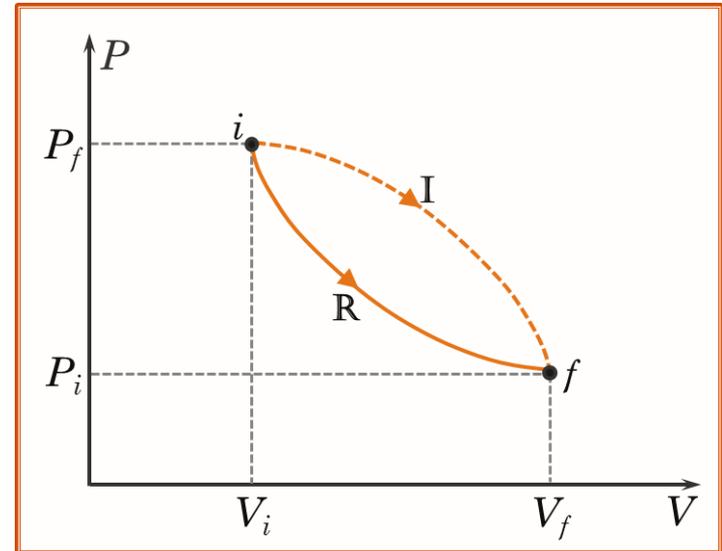
quando  $C$  é reversível a integral se anula. Quando a integral se anula não há nenhuma razão termodinâmica para que  $C$  não seja reversível, mesmo que na prática seja difícil reverter o ciclo. Vamos identificar a irreversibilidade com um valor negativo para a integral, ou seja

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

# Princípio do Aumento da Entropia

Sejam  $i$  e  $f$  dois estados de equilíbrio termodinâmico de um sistema, ligados por dois caminhos diferentes, um reversível (**R**) e outro irreversível (**I**), como mostra o gráfico  $P \times V$  da figura. Assim, o ciclo **C**  $iIf + fRi$  é irreversível e a desigualdade de Clausius fica

$$\begin{aligned} & \int_{i(I)}^f \frac{\dot{d}Q}{T} + \int_{f(R)}^i \frac{\dot{d}Q_R}{T} \\ &= \int_{i(I)}^f \frac{\dot{d}Q}{T} - \int_{i(R)}^f \frac{\dot{d}Q_R}{T} \\ &= \int_{i(I)}^f \frac{\dot{d}Q}{T} - (S_f - S_i) < 0 \end{aligned}$$



$$\oint_{\mathbf{C}} \frac{\dot{d}Q}{T} < 0 \text{ para } \mathbf{C} \text{ irreversível}$$

# Princípio do Aumento da Entropia

$$\longrightarrow \int_i^f \frac{\bar{d}Q}{T} \leq S_f - S_i = \Delta S \longrightarrow \begin{cases} \Delta S > \int_i^f \frac{\bar{d}Q}{T} & \text{se irreversível} \\ \Delta S = \int_i^f \frac{\bar{d}Q}{T} & \text{se reversível} \end{cases}$$

Na forma diferencial  $\longrightarrow \bar{d}Q \leq T dS$  (igualdade só para  $\bar{d}Q_R$ )

Em particular, para um sistema termicamente isolado ( $\bar{d}Q = 0$ )  $\longrightarrow \boxed{\Delta S \geq 0}$

*Princípio do aumento da entropia: a entropia de um sistema termicamente isolado nunca pode decrecer: não se altera quando ocorrem processos reversíveis, mas aumenta quando ocorrem processos irreversíveis*

*Em um sistema isolado, é o princípio do aumento da entropia que permite dizer em que sentido devem ocorrer os processos naturais, ou seja, aqueles que acontecem espontaneamente na natureza: é sempre no sentido em que a entropia do sistema isolado aumenta  $\Rightarrow$  o estado de equilíbrio de um sistema isolado é o estado de entropia máxima*

# Princípio do Aumento da Entropia

Sistema isolado: definir sistema + vizinhança  $\Rightarrow$  para experiências na escala terrestre, seria amplamente suficiente abarcar como vizinhança todo o sistema solar. O sistema isolado obtido, quando se amplia suficientemente a vizinhança, para que sejam levadas em conta TODAS as variações de entropia resultantes de um dado processo, costuma ser chamado de "universo". Assim, a expressão  $\Delta S \geq 0$  se aplica ao universo e o princípio de aumento da entropia tem a seguinte formulação: A entropia do universo nunca decresce: não é afetada por processos reversíveis e cresce em processos irreversíveis. É sempre possível diminuir a entropia de um dado sistema à custa de um aumento, no mínimo equivalente, da entropia da vizinhança.

# Princípio do Aumento da Entropia

O princípio do aumento da entropia é equivalente à

## 2ª Lei da Termodinâmica

⇒ Segundo o Enunciado de Clausius, se fosse possível realizar um processo cujo único efeito fosse transferir calor  $\Delta Q$  de um corpo mais frio ( $T_2$ ) para um corpo mais quente ( $T_1$ ), a variação da entropia do "universo" seria

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_2} + \frac{\Delta Q}{T_1} = \Delta Q \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} < 0 \quad \text{contrário ao princípio do aumento da entropia}$$

⇒ Segundo o Enunciado de Kelvin, se existisse um processo cujo único efeito fosse remover calor  $\Delta Q$  de um único reservatório térmico à temperatura  $T$ , convertendo-o totalmente em trabalho, a variação da entropia do "universo" seria

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} < 0 \quad \text{contrário ao princípio do aumento da entropia}$$

# Princípio do Aumento da Entropia

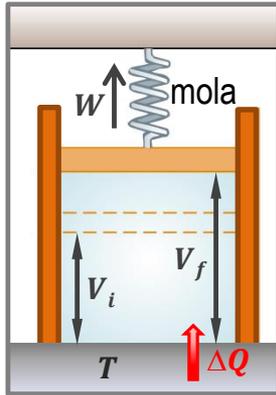
Se a variação de entropia de um sistema, ao passar de um estado de equilíbrio  $i$  para o estado de equilíbrio  $f$ , é a mesma, quer o processo seja reversível ou irreversível, que diferença isso faz?

O princípio de aumento da entropia ( $\Delta S \geq 0$ ) mostra que a diferença, no caso irreversível, está no aumento da entropia do "universo", que corresponde, em geral, a um desperdício de energia que, em princípio, poderia ter sido utilizada  $\longrightarrow$  degradação da energia.

# Princípio do Aumento da Entropia:

Expansão de um gás ideal de  $V_i$  a  $V_f$ :

## 1) Expansão isotérmica reversível



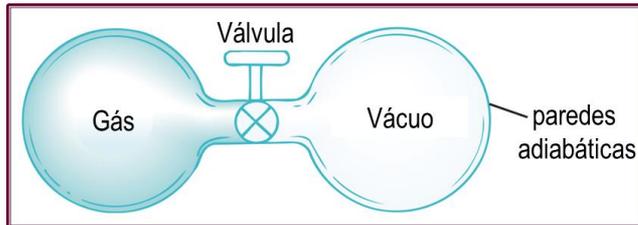
$$W_{i \rightarrow f} = n R T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta Q \quad (\Delta U = 0)$$

$$\Delta S_R(\text{vizinhança}) = \Delta S_R(\text{reservatório}) = -\Delta S_R(\text{gás})$$



$$\Delta S_R(\text{universo}) = \Delta S_R(\text{gás}) + \Delta S_R(\text{vizinhança}) = 0$$

## 2) Expansão livre irreversível



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = \Delta Q_I = \Delta W_I = 0 \quad (\Delta S_I(\text{vizinhança}) = 0) \\ \Delta S_I(\text{gás}) = \Delta S_R(\text{gás}) = n R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0 \end{array} \right.$$



$$\Delta S_I(\text{universo}) = \Delta S_I(\text{gás}) + \Delta S_I(\text{vizinhança}) = \Delta S_R(\text{gás}) > 0$$

Como  $W_{i \rightarrow f} = 0$ , a quantidade de trabalho desperdiçada é

$$W_{i \rightarrow f} = n R T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta Q = T \Delta S_I(\text{universo})$$