

1.2 Segunda lei da termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica diz respeito a outra quantidade, S , chamada entropia. Um processo ou reação que ocorre espontaneamente dentro de um sistema deve aumentar a entropia do sistema se não houver troca de calor com a vizinhança.

$$d_{ip}S > 0 \quad \text{for spontaneous internal processes} \quad (1.5)$$

Um processo interno será infinitamente lento se $d_{ip}S = 0$. Isso é às vezes considerado um processo reversível. O símbolo d_{ip} significa que a mudança é causada por um processo interno e $d_{ip}S$ é considerado uma produção de entropia interna. Uma troca de calor em si mudará a entropia por dQ/T e a mudança total de S do sistema que acompanha um processo interno será

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_{ip}S > \frac{dQ}{T} \quad (1.6)$$

já que $d_{ip}S > 0$. Nenhuma tentativa será feita aqui para explicar a entropia ou provar a segunda lei. Na verdade, ambas as leis serão consideradas como axiomas.

Exercício 1.2.1. Avalie $\Delta_{ip}S$ para a solidificação de 1 mol de Ni líquido em um sistema a 1720 K e 1 bar. Dica: A solidificação do líquido pode ser considerada um processo interno do sistema. O líquido e o Ni FCC estão em equilíbrio a 1728,25 K. Nessa temperatura, o Ni líquido não se solidificará espontaneamente, $d_{ip}S = 0$. A 1720 K, o líquido está super-resfriado e pode se solidificar espontaneamente, $d_{ip}S > 0$. A quantidade $d_{ip}S$ pode ser avaliada pela Eq. 1.6 na forma integrada, $\Delta_{ip}S = \Delta S - \Delta Q/T$. A Eq. 1.4 então conduz para um mol $\Delta_{ip}S_m = S(\text{cfc})_m - S(\text{liq})_m - [H(\text{cfc})_m - H(\text{liq})_m]/1720$. As quantidades molares devem ser tomadas a 1720 K.