

Termodinâmica

Segunda Lei

Lucy V. C. Assali

Física II - 2016 - IO

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

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

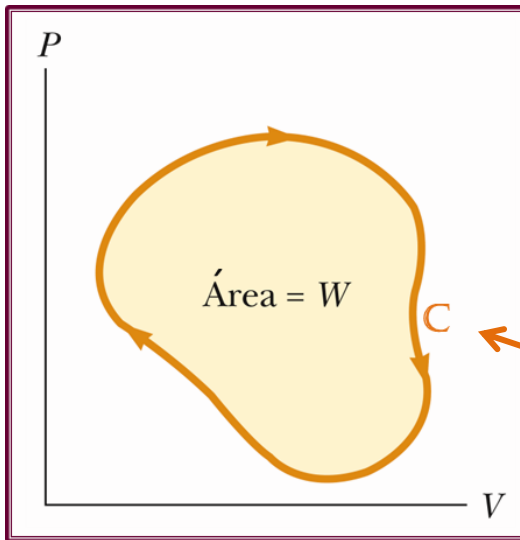
$Q_2 > 0$: quantidade de calor fornecida pelo sistema à fonte fria

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

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

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

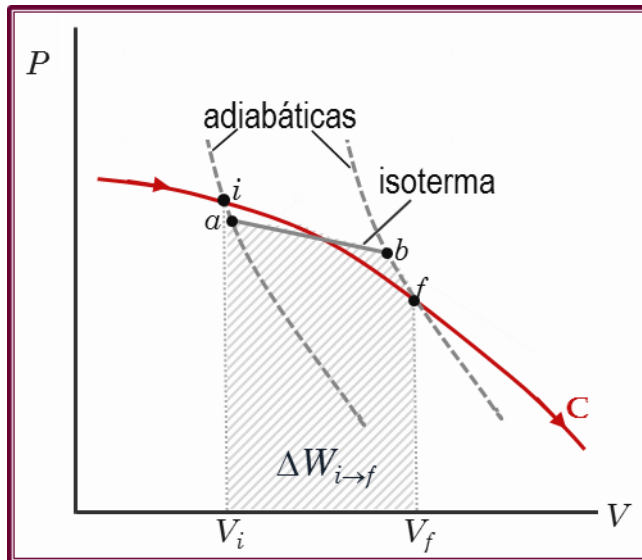
ciclo de Carnot (reversível)



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 ΔW e o calor ΔQ 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 ΔW_{iabf}) seja igual a área do arco if ao longo de C e o eixo dos V (ΔW_{if}). Por construção, temos que



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

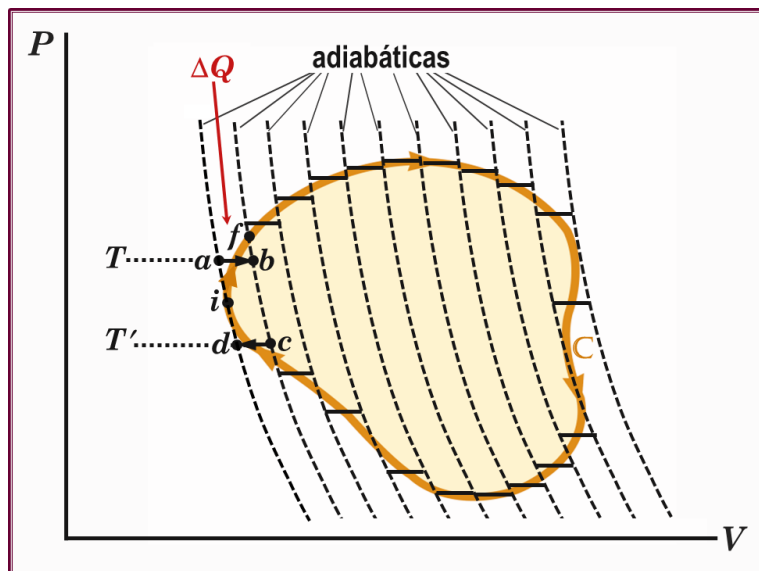
Como $\Delta U = U_f - U_i$ é a mesma ao longo dos dois caminhos, então $\Delta Q_{iabf} = \Delta Q_{if}$. Mas, como ia e bf são porções adiabáticas, então $\Delta Q_{ia} = \Delta Q_{bf} = 0$, de modo que

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

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 adiábaticas 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 ΔQ 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 ΔQ a S é dada por

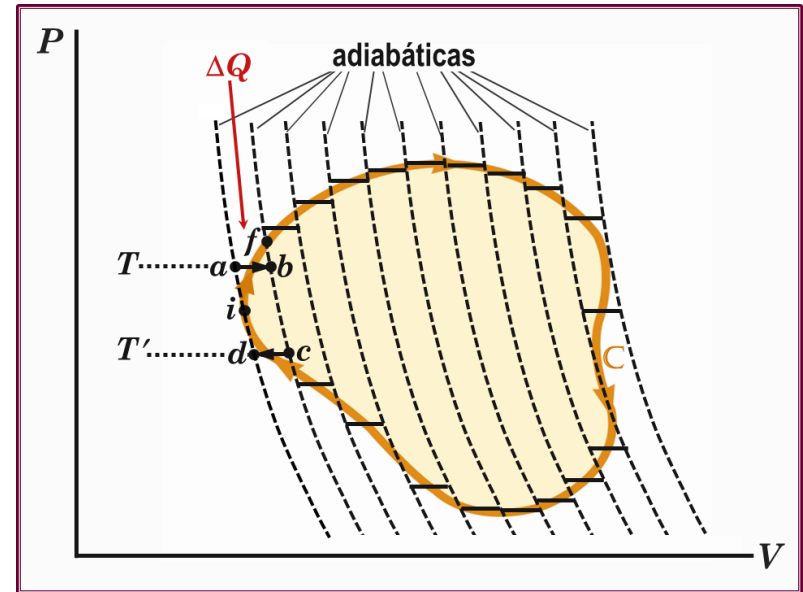
$$\Delta Q' = T_0 \frac{\Delta Q}{T}$$

O Teorema de Clausius: Entropia

No trecho $c \rightarrow d$, continua valendo o mesmo resultado, mas ΔQ 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

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

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



O Teorema de Clausius: Entropia

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

A temperatura T varia ao longo de cada porção infinitesimal de $\mathbb{C}$, e representa sempre uma das isothermas pelos quais substituímos trechos correspondentes de $\mathbb{C}$. Como essas isothermas 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 dQ . 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 $\mathbb{C}$). Pelo enunciado de Kelvin da **2ª Lei da Termodinâmica**, isto só é possível se $Q' \leq 0$, ou seja, se

$$\oint_C \frac{\vec{d}Q}{T} \leq 0 \quad \longrightarrow \quad \text{Desigualdade de Clausius}$$

O Teorema de Clausius: Entropia

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

$$-\oint_C \frac{\vec{dQ}}{T} \leq 0$$

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

$$\oint_C \frac{\vec{dQ}}{T} = 0 \implies \mathbf{C} \text{ reversível}$$

$$\oint_C \frac{\vec{dQ}}{T} \leq 0 \implies \mathbf{C} \text{ irreversível}$$

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 (η_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 (η_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)

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

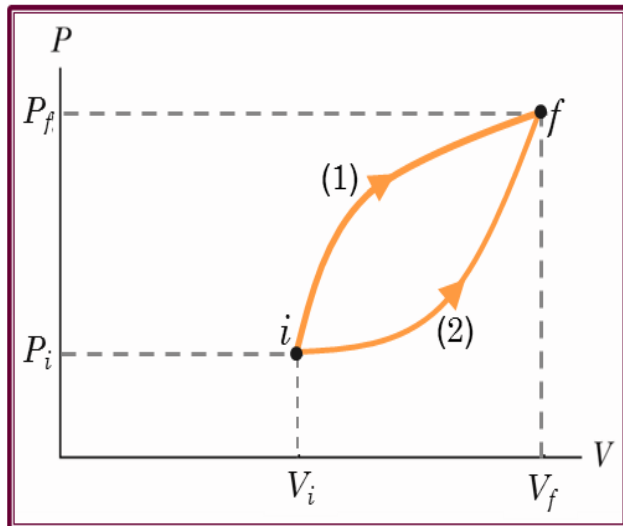
Desigualdade de Clausius: Todas as máquinas reais são menos eficientes do que a máquina de Carnot porque elas não operam através de um ciclo reversível

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 $\vec{d}Q_R$. Decorre do teorema de Clausius que a integral

$$\int_i^f \frac{\vec{d}Q_R}{T}$$



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

$$\int_{i(1)}^f \frac{\vec{d}Q_R}{T} + \int_{f(2)}^i \frac{\vec{d}Q_R}{T} = 0$$

Entropia: Processos Reversíveis

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

$$\int_{i(1)}^f \frac{\vec{d}Q_R}{T} = \int_{i(2)}^f \frac{\vec{d}Q_R}{T}$$


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

$$\int_i^f \frac{\vec{d}Q_R}{T} = S_f - S_i \quad (\text{J/K})$$

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 :

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


$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

Entropia

Exemplos:

1) Processo adiabático reversível:

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

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

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

Entropia

Exemplos:

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

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

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

$\Rightarrow$ $s = s(V, T)$

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

$\rightarrow$ diferencial exata

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

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.

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

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

Diagrammatic annotations:

- A red arrow points from the $\frac{PdV}{T}$ term in the first equation to the $PdV = RdT - VdP$ equation.
- A red oval encircles the $\frac{V}{T}$ term in the second equation.
- A red curved arrow labeled $PV = RT$ points from the $\frac{V}{T}$ term to the $\frac{R}{P}$ term in the final equation.
- A red bracket under the $(C_V + R)$ term in the final equation is labeled C_P .

Entropia

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

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

Diagrammatic annotations:
- A red arrow points from the $\frac{PdV}{T}$ term in the first equation to the $PdV = RdT - VdP$ equation.
- A red arrow points from the dU term in the second equation to the $C_V(T)dT$ term in the final result.
- A red arrow points from the $\frac{V}{T}$ term in the third equation to the $\frac{R}{P}$ term in the final result.
- A red curved arrow labeled $PV = RT$ points from the $\frac{V}{T}$ term to the $\frac{R}{P}$ term.
- A red bracket under $(C_V + R)$ in the intermediate step is labeled C_P .

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

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

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

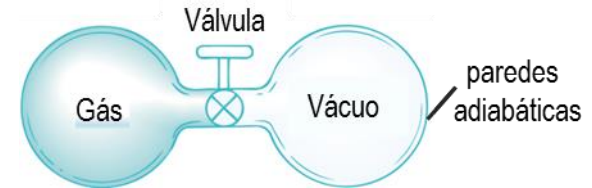
Processo adiabático reversível: $PV^\gamma = \text{constante} \rightarrow S = \text{constante}$

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, $\vec{d}W_I \neq \vec{d}W_R$). Como $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$, 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 $T_f = T_i$, para um gás ideal:

Variação da Entropia: Processos Irreversíveis

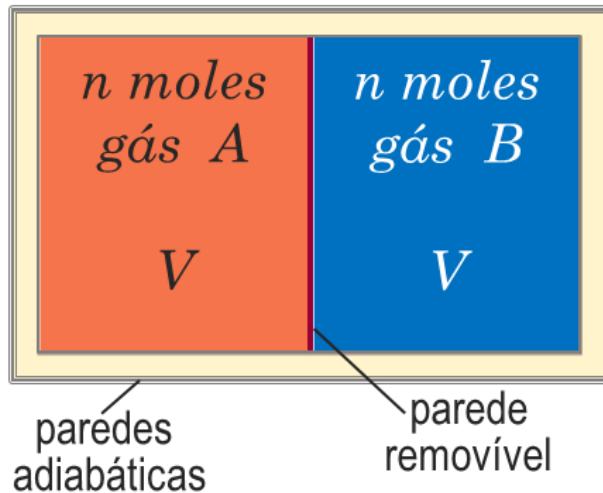
$$\Delta S(V, T) = S_f - S_i = n R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

Se $V_f = 2V_i$

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

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

2) Difusão de um gás em outro:



Estado *i* (isolados)
Gás A: volume V
Gás B: volume V

Estado *f* (mistura)
Gás A: volume 2V
Gás B: volume 2V

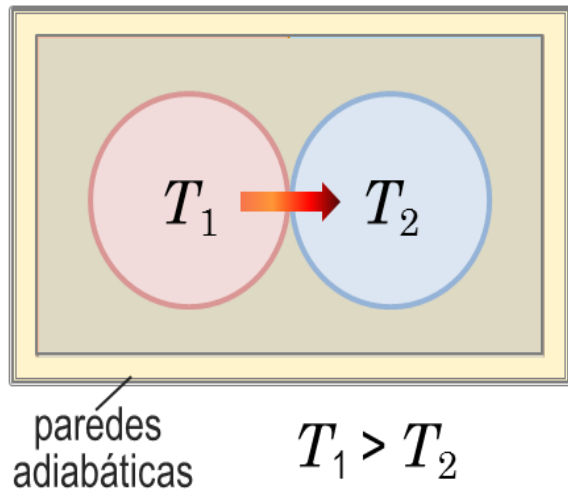
cada gás se comporta como se ocupasse sozinho todo o volume ocupado pela mistura

expansão livre ($\Delta T = 0$)

$$\Delta S = 2 n R \ln 2 > 0$$

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 ($dQ_R = mcdT$) do corpo à temperatura 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 ΔS , 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:

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

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

↑
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)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_R}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_R}{T}$$

$$= m c \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + m c \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = m c \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \right]$$

$$= m c \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) = 2 m c \ln \left(\frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \right)$$

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

→ 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.

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

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

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

Princípio do Aumento da Entropia

Teorema de Clausius

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

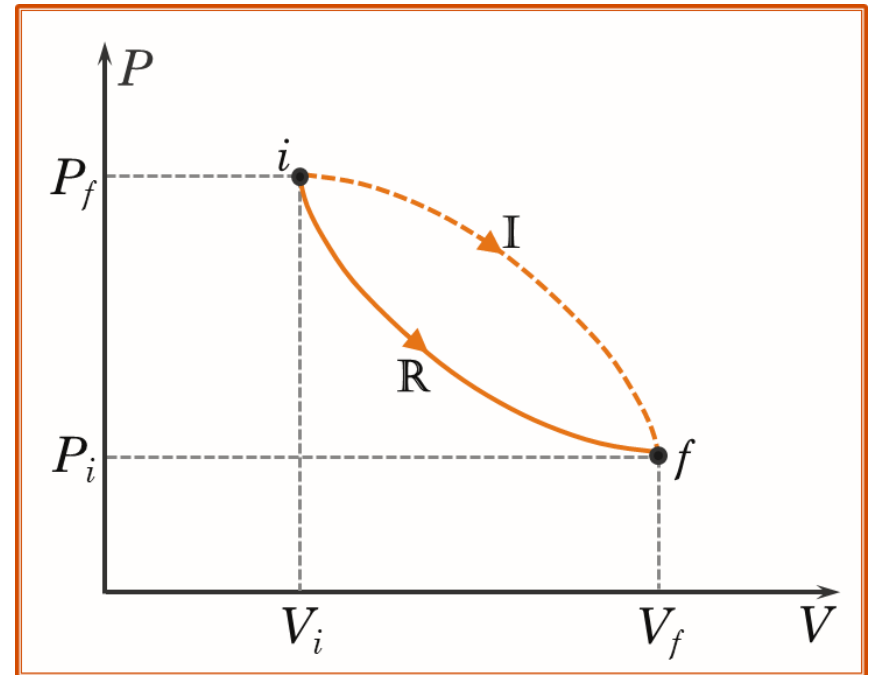
quando C é reversível a integral se anula. Quando a integral se anula não há nenhuma razão termodinâmica para que C não seja reversível, mesmo que na prática seja difícil reverter o ciclo. Vamos identificar a irreversibilidade com um valor negativo para a integral, ou seja

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

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** $i \rightarrow f$ **I** + $f \rightarrow i$ **R** i é irreversível e a desigualdade de Clausius fica

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



Princípio do Aumento da Entropia

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

Na forma diferencial $\longrightarrow \delta Q \leq T dS$ (igualdade só para δQ_R)

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

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 ΔQ 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 ΔQ 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

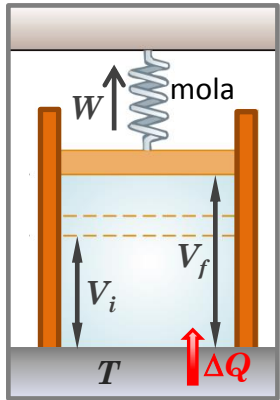
Se a variação de entropia de um sistema, ao passar de um estado de equilíbrio i para o estado de equilíbrio f , é a mesma, quer o processo seja reversível ou irreversível, que diferença isso faz?

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



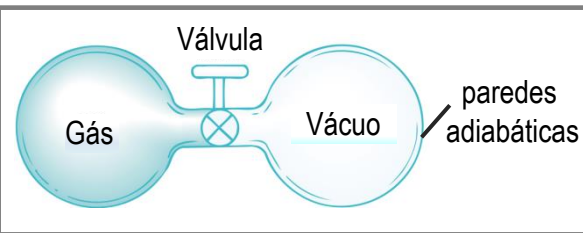
$$W_{i \rightarrow f} = n R T \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \Delta Q \quad (\Delta U = 0)$$

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



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

2) Expansão livre irreversível



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



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

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

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