

A Segunda Lei da Termodinâmica

Exemplos:

⇒ Na experiência de Joule, quando os pesos são soltos, eles caem e a água se aquece pelo atrito com as pás, convertendo energia mecânica em energia térmica. Não é possível que a água esfrie espontaneamente, levantando as massas.

⇒ Dois corpos em contato, o calor flui do mais quente para o mais frio, mas nunca o inverso. A **1ª Lei da Termodinâmica** só permite concluir que a energia térmica perdida por um corpo é ganha pelo outro.

⇒ Atrito sempre tende a frear os objetos em movimento, convertendo energia cinética em calor, nunca acelera os corpos com resfriamento do meio ambiente

A resposta do porque da não reversibilidade destes processos está relacionada com a 2ª Lei da Termodinâmica

- A Segunda Lei da Termodinâmica se baseia no fato experimental de que ***o calor só flui espontaneamente do quente para o frio.***

- Consequências da Segunda Lei:

Limite para conversão de calor em trabalho: a eficiência de máquinas térmicas é limitada.

Escala absoluta de temperatura: escala definida independentemente de qualquer termômetro.

Entropia: uma nova função de estado que é a ponte entre a Termodinâmica e a Mecânica Estatística.

Processos irreversíveis: é a única lei da física que estabelece uma direção para a flexa do tempo.



A Segunda Lei da Termodinâmica

⇒ Enunciado de Kelvin (K): É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho ("motor miraculoso")

↓ consequências

1. Geração de calor por atrito a partir do trabalho mecânico é *irreversível*
2. A expansão livre de um gás é um processo *irreversível*
3. A condução de calor é *irreversível* pois se dá sempre no sentido de um corpo mais quente para um corpo mais frio

⇒ Enunciado de Clausius (C): É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente ("refrigerador miraculoso")

A Segunda Lei da Termodinâmica

Máquina Térmica:

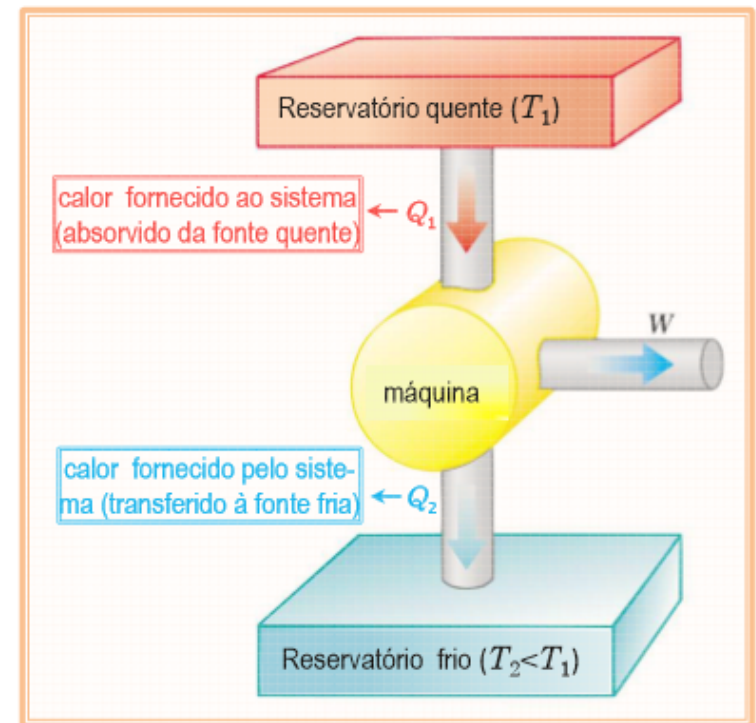
$$W = Q_1 - Q_2$$

Trabalho efetuado
pelo motor térmico

O rendimento, ou eficiência, η da máquina (motor) é

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\text{trabalho fornecido}}{\text{calor consumido}}$$

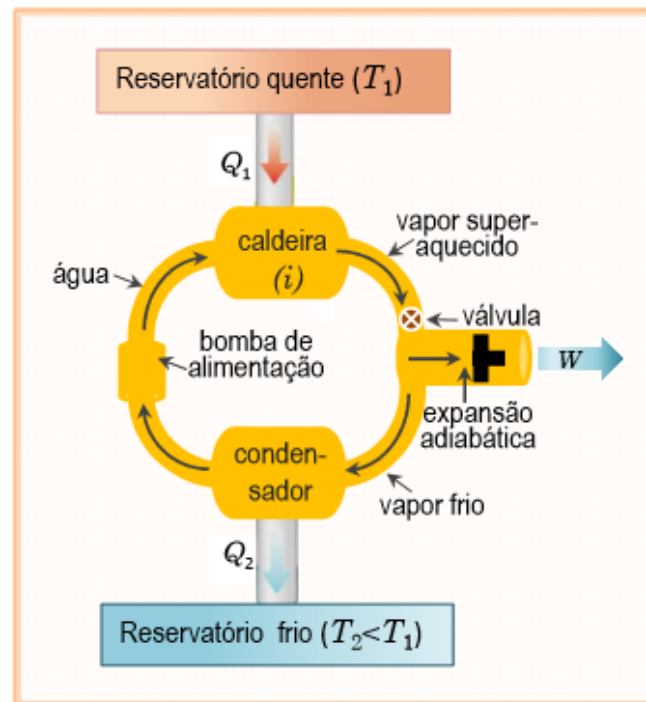
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$



A Segunda Lei da Termodinâmica

Máquina à Vapor (agente é a água):

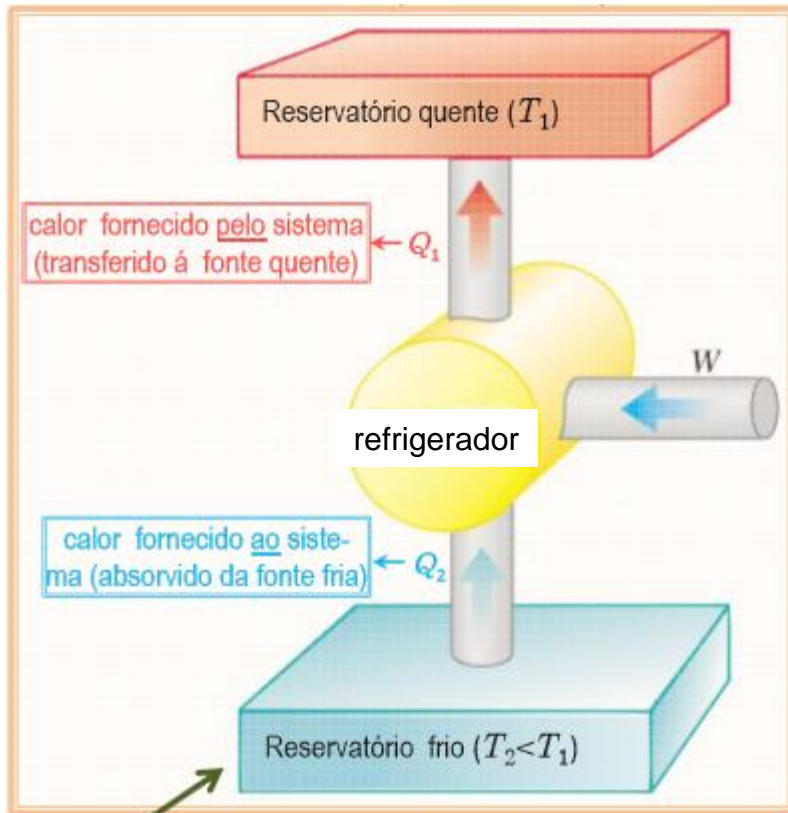
é uma máquina térmica onde a água é convertida em vapor na caldeira, absorvendo calor Q_1 do reservatório quente (fornalha). O vapor superaquecido passa por um cilindro, onde se expande de forma praticamente adiabática, produzindo trabalho W pelo deslocamento do pistão. A expansão adiabática resfria o vapor, que passa para o condensador, onde se liquefaz pelo contato com o reservatório frio (ar atmosférico ou água corrente). O calor Q_2 , cedido à fonte fria é, neste caso, o calor latente de condensação, produzido pela condensação do vapor quando se converte em água. Finalmente, a água é aspirada por uma bomba e levada de volta à caldeira, fechando o ciclo.



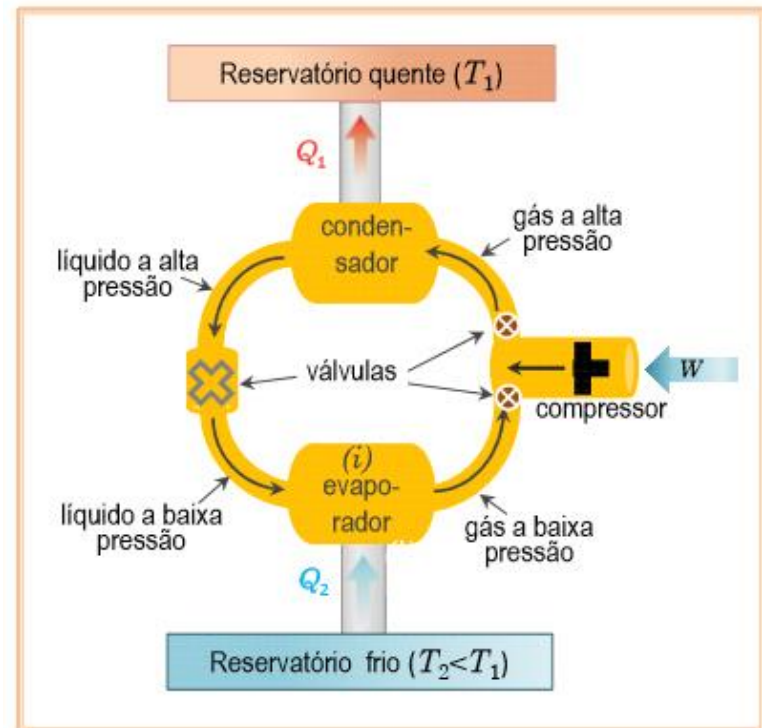
A Segunda Lei da Termodinâmica

Refrigerador (agente é o refrigerante, substância com calor latente de vaporização elevado, como amônia ou freon): remover calor Q_2 de uma fonte fria, à temperatura T_2 (p.e., interior da geladeira), transferindo calor Q_1 para uma fonte quente, à temperatura T_1 (p.e., atmosfera à temperatura ambiente). Não é possível que $Q_1 = Q_2 \Rightarrow$ É indispensável fornecer trabalho W , para que o processo se realize, com

$$Q_1 = W + Q_2$$



é como se fosse um motor térmico funcionando ao contrário



A Segunda Lei da Termodinâmica

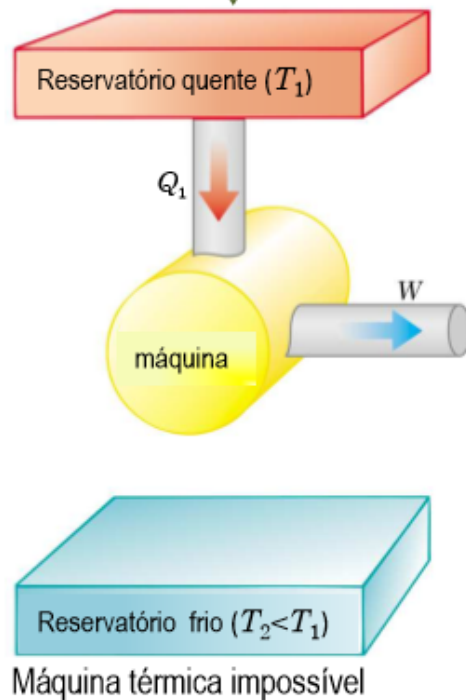
Enunciados de Kelvin e Clausius

Kelvin:

Não existe um
"motor miraculoso"
 $\Rightarrow Q_1 \neq W$

Não é possível construir uma máquina térmica que, operando em um ciclo, tenha como *único efeito* absorver energia de um reservatório e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1$$

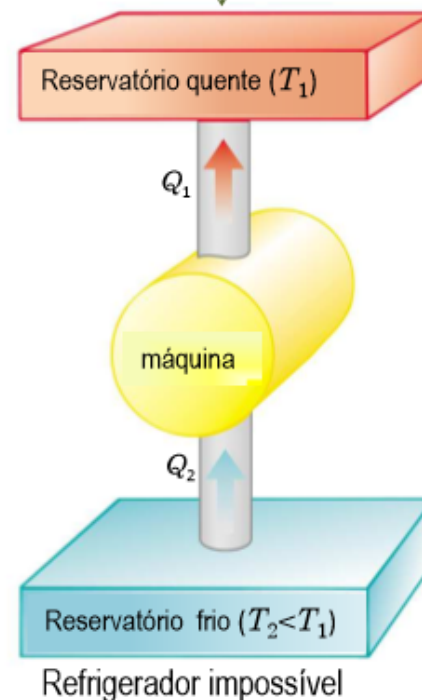


Clausius:

Não existe um
"refrigerador miraculoso"
 $\Rightarrow Q_1 \neq Q_2$

Não é possível construir uma máquina cíclica cujo *único efeito* é transferir continuamente energia de um objeto para outro a temperatura mais alta sem que se forneça energia através de trabalho

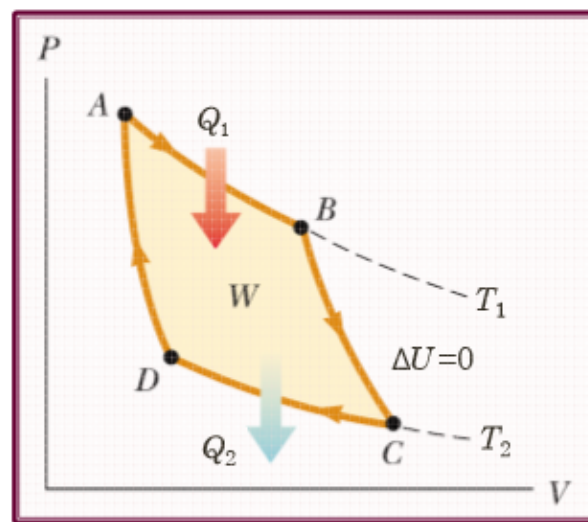
$$\kappa = \frac{Q_2}{W} = \infty$$



O ciclo de Carnot

No diagrama $P \times V$ do ciclo de Carnot temos que o trabalho total realizado pelo sistema, no decorrer de um ciclo, é $W = Q_1 - Q_2$, representado pela área contida na curva fechada. Como o ciclo é percorrido no sentido horário, $W > 0$. O rendimento, ou eficiência térmica, de uma máquina de Carnot é

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



Uma vez que o ciclo de Carnot é reversível, ele pode ser descrito no sentido inverso e, neste caso temos $W < 0$, ou seja, precisamos realizar trabalho sobre o sistema para que ele remova calor Q_2 do reservatório frio e forneça calor Q_1 ao reservatório quente \Rightarrow em lugar de um motor térmico a máquina de Carnot corresponde a um refrigerador.

Teorema de Carnot

1) Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente (T_1) e uma dada fonte fria (T_2) pode ter rendimento, ou eficiência, superior ao de uma máquina de Carnot

2) Todas as máquinas de Carnot operando entre as mesmas temperaturas de duas fontes têm a mesma eficiência ou rendimento.

O Ciclo de Carnot e a Escala de Temperatura

O rendimento de uma máquina de Carnot, operando entre duas fontes, deve representar uma função universal de T_1 e T_2 , independente das propriedades do sistema ou do agente empregado, uma vez que as únicas características que entram no ciclo são as temperaturas T_1 e T_2 , que especificam as isotermas utilizadas. Vamos tomar, por simplicidade, como agente da máquina, um gás ideal. Assim:

A → B: Expansão isoterma $\Rightarrow \Delta U = 0$

$$\therefore W_{AB} = Q_1$$

$$Q_1 = W_{AB} = nRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

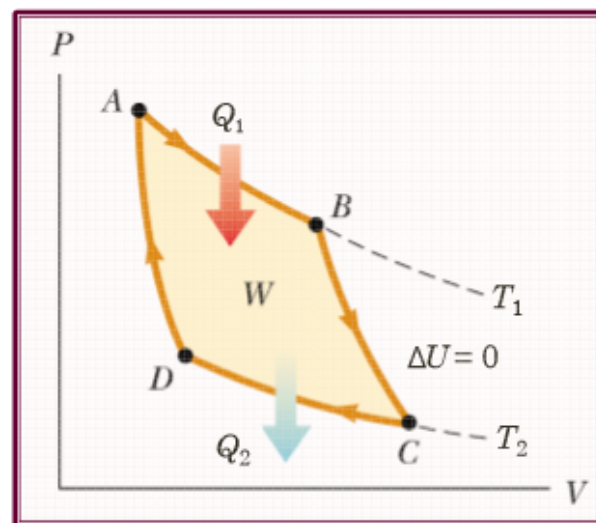
C → D: Compressão isoterma $\Rightarrow \Delta U = 0$

$$\therefore W_{CD} = Q_2$$

$$Q_2 = W_{CD} = nRT_2 \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right)$$

\therefore

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}{T_2 \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right)} \quad (1)$$



O Ciclo de Carnot e a Escala de Temperatura

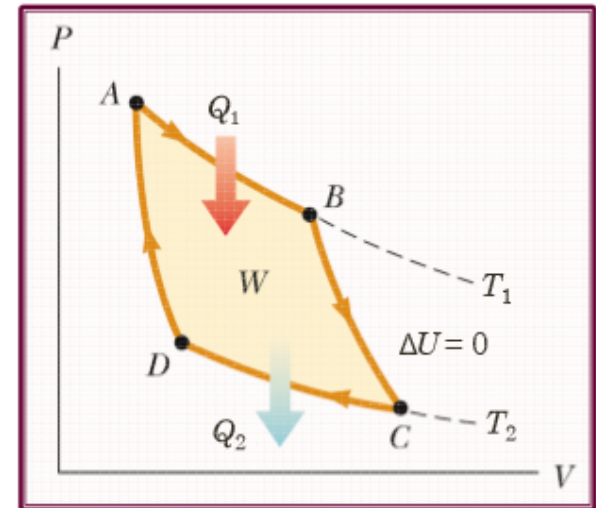
B→C: Expansão adiabática ($Q = 0$) ∴

$$V_C^{\gamma-1} T_2 = V_B^{\gamma-1} T_1$$

D→A: Compressão adiabática ($Q = 0$) ∴

$$V_D^{\gamma-1} T_2 = V_A^{\gamma-1} T_1$$

$$\therefore \boxed{\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}} \quad (2)$$



Das equações (1) e (2) temos que

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

Para definir a escala absoluta, basta medir as quantidades de calor trocadas com fontes a essas temperaturas em um ciclo de Carnot, tomando o gelo como referência.

O Ciclo de Carnot

Utilizando a relação entre as quantidades de calor trocadas no ciclo de Carnot e as temperaturas das fontes, temos que o rendimento de uma máquina de Carnot é

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

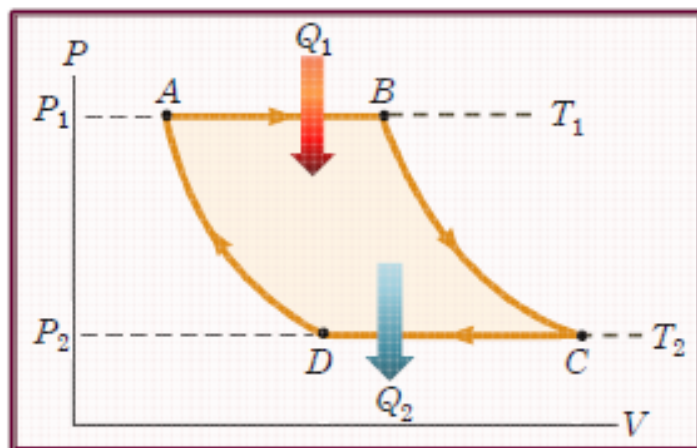
Se T_1 e T_2 são as temperaturas absolutas das fontes quente e fria, o máximo rendimento de um motor térmico operando entre elas é o rendimento de uma máquina de Carnot

A eficiência é nula se $T_1 = T_2$ e cresce se T_2 diminui e T_1 aumenta. Em geral, $T_2 \approx 300\text{K}$ e as tentativas de aumentar a eficiência das máquinas está em conseguir aumentar a temperatura (T_1) do reservatório quente. No entanto, ela pode ser igual à unidade (100%) se $T_2 = 0\text{K}$, o que não é possível \Rightarrow **3ª Lei da Termodinâmica: Não é possível, por qualquer série finita de processos, atingir a temperatura zero absoluto**

O Ciclo de Carnot: Eficiência Máxima

A→B: Vaporização isotérmica à temperatura constante T_1 e pressão (constante) de vapor P_1 (por exemplo.: vaporização na caldeira)

C→D: Condensação isotérmica à temperatura constante T_2 e pressão (constante) de vapor P_2 (por exemplo.: condensação no condensador)



B→C: Expansão adiabática

D→A: Compressão adiabática

Em uma máquina à vapor real, a porção D→A é substituída pela transferência do condensador à caldeira, produzida pela bomba de alimentação, após o que a água ainda tem que ser aquecida na fornalha até a temperatura T_1 . Esse processo é irrever-

sível, bem como muitos outros que não foram levados em conta, como, por exemplo, o atrito entre o pistão e o cilindro e a condução de calor, de modo que o rendimento da máquina é muito inferior ao ideal.

O Ciclo/ de Carnot: Exemplos

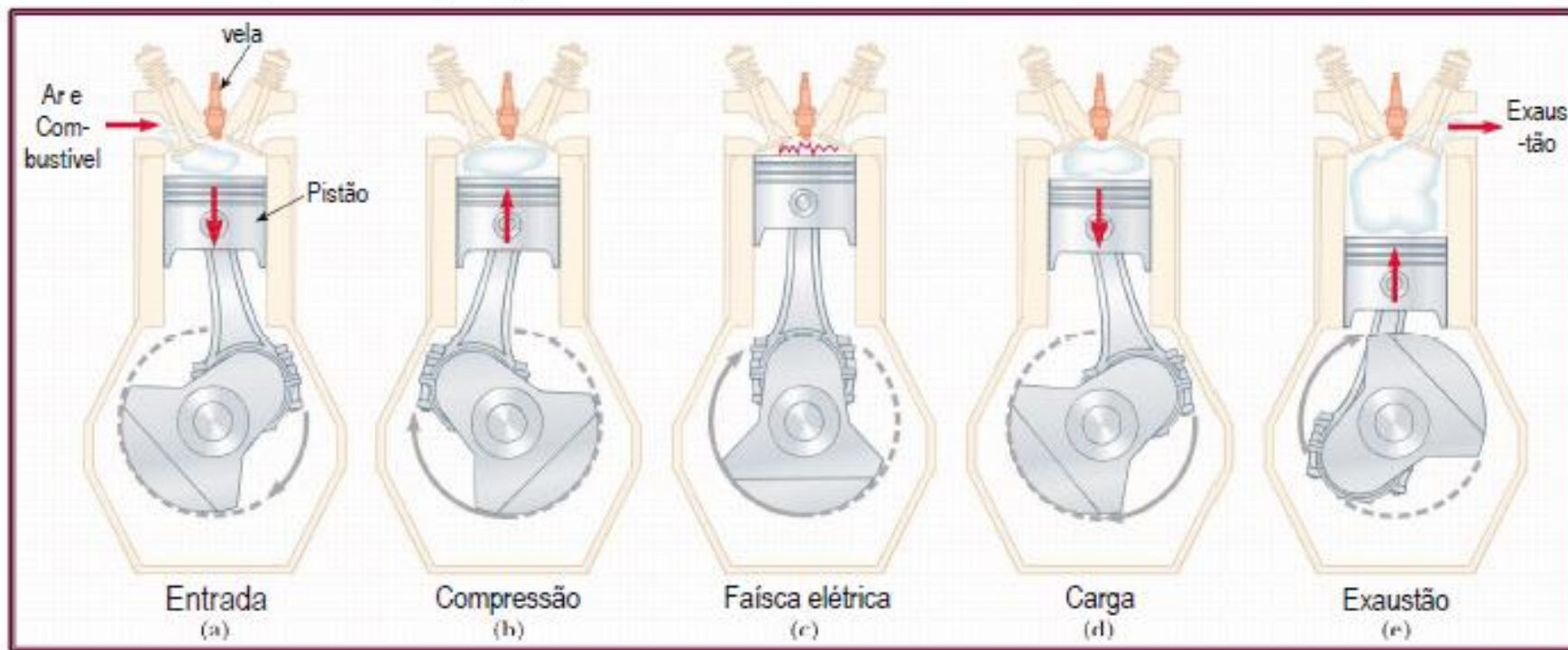
Exemplo: Suponha que a caldeira de uma máquina à vapor esteja a 180°C ($T_1 = 453\text{K}$) e que o vapor escape diretamente para a atmosfera, como no caso de uma locomotiva à vapor, de modo que a pressão de vapor P_2 é igual à pressão atmosférica. Como a temperatura de ebulição da água é $T_2 = 100^{\circ}\text{C} = 373\text{K}$, o rendimento ideal máximo seria

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{80}{453} = 0,18$$

indicando que de cada 100 calorias geradas na caldeira, apenas 18 calorias, no máximo, estariam gerando trabalho útil. Na prática, seria pouco mais da metade deste valor. A vantagem do condensador em uma máquina à vapor é não somente evitar que o vapor se perca na atmosfera, permitindo reciclá-lo em circuito fechado, mas também permitir que ele seja resfriado (água corrente em uma serpentina) a uma temperatura $T_2 \approx 300\text{K}$, próxima da temperatura ambiente, aumentando o rendimento ideal da máquina.

O Motor a Gasolina: Ciclo de Otto

Em um motor a gasolina, seis processos ocorrem em cada ciclo, cinco dos quais estão na figura abaixo, onde consideramos o sistema sendo o interior de um cilindro acima do pistão. Em um ciclo, o pistão se move duas vezes para cima e para baixo. Este processo, em um diagrama $P \times V$ pode ser aproximado por um ciclo chamado *Ciclo de Otto* (idealização de um motor de quatro tempos)



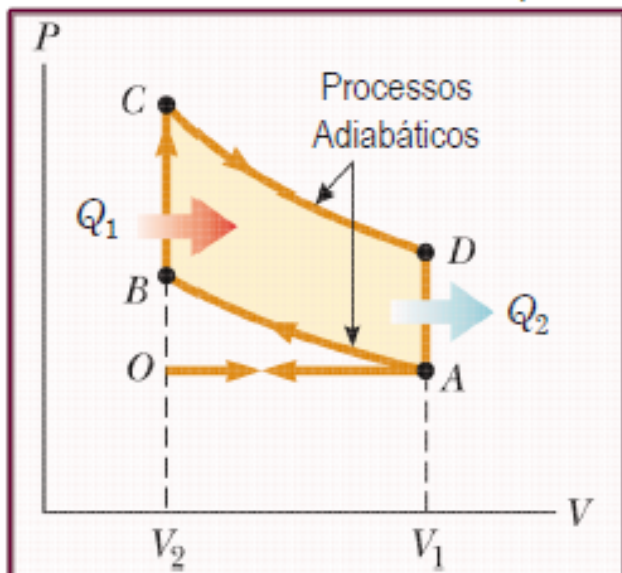
O Motor a Gasolina: Ciclo de Otto

O→A: (a) O pistão se move para baixo e uma mistura de ar e gasolina, a pressão atmosférica, entra no cilindro (sistema). Neste processo o volume aumenta de V_2 para V_1 . Esta é a parte de entrada de energia no ciclo do sistema, carregada com a massa de combustível (energia interna).

A→B: (b) O pistão se move para cima e a mistura de ar e combustível sofre uma compressão adiabática de V_1 para V_2 e a temperatura cresce de T_A para T_B . O trabalho efetuado pelo gás (W_{AB}) é negativo e seu valor é a área sob a curva AB do gráfico.

B→C: (c) A combustão ocorre quando a faísca elétrica é acionada, e não faz parte do ciclo porque ocorre em um período de tempo muito curto, enquanto o pistão está em sua posição mais alta. A combustão representa uma transformação rápida da energia interna armazenada

nas ligações químicas do combustível, que está relacionada com a temperatura. Neste período de tempo a pressão e a temperatura no cilindro crescem rapidamente, com a temperatura variando de T_B para T_C . O volume permanece praticamente constante e nenhum trabalho é efetuado pelo gás. No gráfico, esta parte do processo pode ser representada como se uma quantidade de calor Q_1 entrasse no sistema (na realidade é só uma transformação de energia que já estava no cilindro)

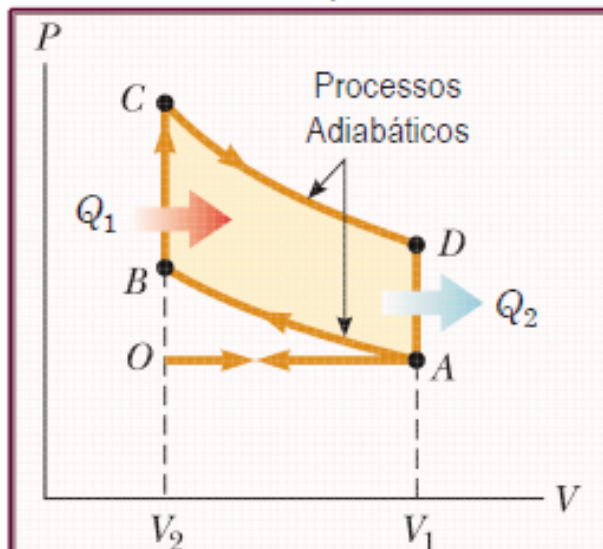


O Motor a Gasolina: Ciclo de Otto

C→D: (d) Expansão adiabática do gás de V_2 para V_1 . Essa expansão causa uma diminuição da temperatura de T_C para T_D . O trabalho efetuado pelo gás W_{CD} empurra o pistão para baixo e seu valor é a área sob a curva CD do gráfico (positivo).

D→A: (Não mostrado na figura) A válvula de exaustão é aberta e a pressão rapidamente decresce. Durante este período de tempo muito curto, enquanto o pistão está em sua posição mais baixa, o volume é praticamente constante e energia é expelida do interior do cilindro, continuando a ser expelida na próxima etapa.

A→Q: (e) O pistão se move para cima enquanto a válvula de exaustão permanece aberta. Gases residuais são expulsos a pressão atmosférica e o volume decresce de V_1 para V_2 . O ciclo é, então, repetido.



Assumindo que a mistura ar-combustível é um gás ideal, podemos calcular o rendimento ideal de uma máquina operando no ciclo de Otto. Pela **1ª Lei da Termodinâmica**:

$$W = Q_1 - Q_2$$

Os processos $B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$ acontecem a volume constante (isócoros) e, portanto

$$Q_1 = n C_V (T_C - T_B) \text{ e } Q_2 = n C_V (T_D - T_A)$$

O Motor a Gasolina: Ciclo de Otto

Assim, obtemos para o rendimento térmico

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)}$$

Os processos $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$ são adiabáticos ($Q = 0$) e portanto obedecem a relação $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$, e para estes processos temos que

$$A \rightarrow B: T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$$C \rightarrow D: T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$$

Como $V_A = V_D = V_1$ e $V_B = V_C = V_2$ temos que

$$T_A = T_B \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad e \quad T_D = T_C \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

E o rendimento térmico é

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}} \quad \text{onde } V_1/V_2 \implies \text{razão de compressão}$$

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

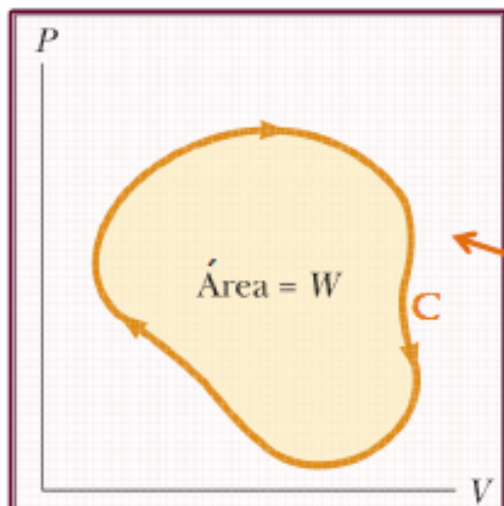
$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$Q_2 > 0$: 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

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \implies \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \equiv \sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (7)$$

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)

Segunda Lei da Termodinâmica e Entropia

Definição de Entropia: Processo quasi-estático reversível

- A 'lei de conservação' representada pela eq. (7), levou **R. Clausius**[31] a definir uma nova grandeza termodinâmica, denominada **entropia** (grego antigo *έντροπία*: transformação) associada aos estados de equilíbrio termodinâmico de qualquer sistema.
- Como a energia, a entropia é definida através de suas variações.
- Quando um sistema passa por uma transformação infinitesimal quasi-estática e reversível, a **variação de sua entropia** é definida como:

$$\boxed{dS \equiv \frac{dQ}{T}}, \quad (8)$$

onde dQ é o calor **absorvido** na transformação e T a temperatura absoluta do sistema em que ocorre a troca de calor.

- Para computar a variação da entropia do sistema resultante de uma transformação finita, quasi-estática e reversível, basta integrar as variações infinitesimais ao longo da transformação:

$$\boxed{\Delta S = \int_{\text{transformação}} \frac{dQ}{T}}.$$



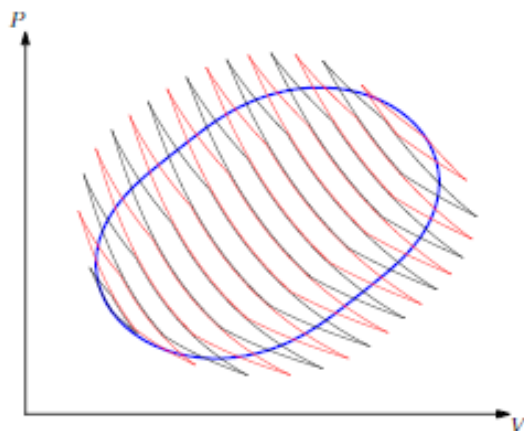
- Para o ciclo completo, portanto, a equação (7) resulta que para a **substância de trabalho**:

$$\boxed{\Delta S_{\text{ciclo de Carnot}} = 0.}$$

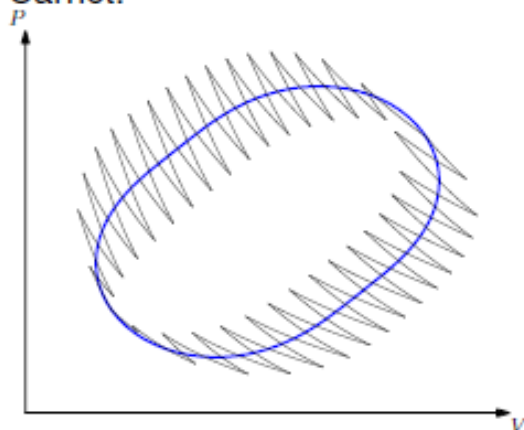


Segunda Lei da Termodinâmica e Entropia

Definição de Entropia: Variações de entropia num ciclo reversível qualquer



Ciclo genérico reversível para um fluido, representado no diagrama PV , aproximado por uma justaposição de 16 ciclos de Carnot.



- Vamos mostrar que o resultado da equação (9) pode ser aplicado para qualquer ciclo reversível, como a da figura ao lado.
- Podemos sobrepor ao ciclo genérico uma sucessão de ciclos de Carnot adjacentes, escolhidos convenientemente e percorridos cada um no sentido do ciclo genérico.
- Os trechos em que as adiabáticas adjacentes se superpõem, podem ser eliminados, uma vez que são percorridos em sentidos opostos nos ciclos sucessivos, além de não contribuir para a variação da entropia.
- Os ciclos de Carnot justapostos são equivalentes a um ciclo constituído das isotermas ligadas ao remanescente das adiabáticas.
- Aumentando o número de ciclos de Carnot, o ciclo genérico pode ser aproximado com qualquer precisão desejada.



Segunda Lei da Termodinâmica e Entropia

Definição de Entropia: Variações de entropia num ciclo reversível qualquer

- A variação da entropia de qualquer substância num ciclo reversível pode ser aproximada por

$$\Delta S_{\text{ciclo reversível}} \approx \sum_{k=1}^N \Delta S_k = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\Delta Q_q^k}{T_q^k} + \frac{\Delta Q_f^k}{T_f^k} \right) = 0,$$

onde a soma é sobre os N ciclos de Carnot justapostos que aproximam o ciclo.

- No limite $N \rightarrow \infty$, cada ΔQ^k se aproxima do calor infinitesimal dQ , absorvido pela substância, e cada T^k se aproxima da temperatura T da substância no ponto correspondente do ciclo.
- Neste limite a soma, cujos termos podem ser reordenados na ordem em que o ciclo é percorrido, se converte numa integral e podemos escrever,

para **qualquer substância em qualquer ciclo reversível**:

$$\Delta S_{\text{ciclo reversível}} = \oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

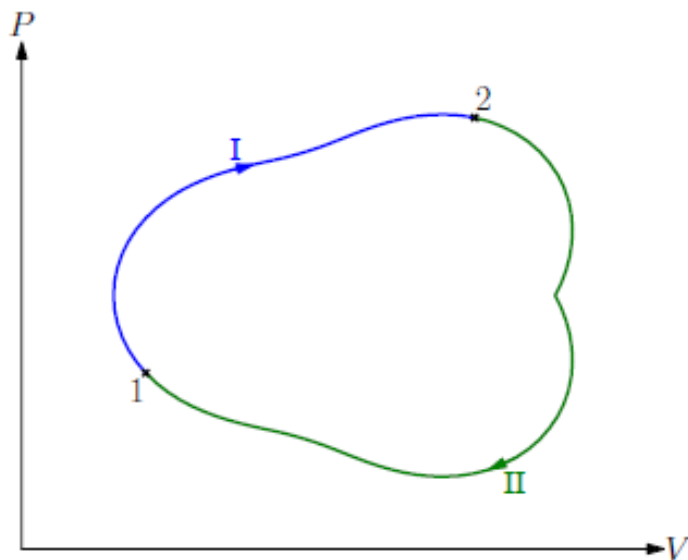


(10)

Segunda Lei da Termodinâmica e Entropia

Definição de Entropia: Entropia é uma função de estado

O resultado (10) significa que a entropia é uma **função de estado**, ou seja, a diferença de entropia entre dois estados quaisquer depende apenas dos estados e não do caminho reversível pelo qual ela é computada.



- Considere os estados 1 e 2 indicados no diagrama PV .
- Escolhendo o caminho I, a diferença de entropia entre eles será:

$$\Delta S^I = \int_{1(I)}^2 \frac{dQ}{T}$$

- Escolhendo um outro caminho, II:

$$\Delta S^{II} = \int_{1(II)}^2 \frac{dQ}{T} = - \int_{2(II)}^1 \frac{dQ}{T}$$

- Assim, por causa da eq. (10)

$$\Delta S^I - \Delta S^{II} = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S^I = \Delta S^{II}$$

Segunda Lei da Termodinâmica e Entropia

Definição de Entropia: Entropia é uma função de estado

- Este resultado nos permite definir a **função entropia** para um estado de equilíbrio qualquer.
- Escolhemos um estado arbitrário de referência ao qual atribuímos à função o valor $S(0) = S_0$, que pode ser nulo.
- O valor da função num estado k qualquer é obtido por

$$S(k) = S_0 + \int_0^k \frac{dQ}{T},$$

onde a integral pode ser realizada por **qualquer caminho reversível** entre o estado de referência 0 e o estado k .

- A entropia é uma grandeza extensiva, cuja dimensão é $[S] = \frac{\text{energia}}{\text{temperatura}}$, a mesma dimensão da capacidade térmica. Sua unidade no SI é, portanto, J/K.
- Como vimos anteriormente, num **processo adiabático reversível** a variação da entropia da substância é nula. Por isso tais processos são também denominados **isentrópicos**.



As duas Leis da Termodinâmica

- Em seu livro, Clausius enunciou assim as duas leis da Termodinâmica:

1 A energia do universo é constante.

$$\Delta U^u = 0 \quad (11)$$

2 A entropia do universo tende a um máximo.

$$\Delta S^u \geq 0 \quad (14)$$

- As duas leis se referem a **funções de estado** associadas a sistemas termodinâmicos: a energia e a entropia.
- **Energia** pode ser transferida entre as partes de um sistema, se transformar de uma forma em outra, **mas não pode ser criada nem destruída**.
- A **entropia**, diferentemente da energia, **não é uma quantidade conservada**.
A entropia total de um sistema fechado **não pode diminuir**, mas **pode crescer**.
- O **crescimento da entropia** é associado a **processos irreversíveis**, e assim, a segunda lei estabelece uma direção temporal única, crescente, para os eventos possíveis.
- Eventos que impliquem numa diminuição da entropia do universo, mesmo que obedecem à primeira lei, são proibidos pela segunda.
- O máximo valor que a entropia de um sistema pode assumir é determinado pela primeira lei.



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

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

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

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

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

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

Entropia

Exemplos:

3) Fluido incompressível, sem dilatação:

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

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

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

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

$$\Rightarrow \underline{\text{Gás ideal}}: dU = C_V(T)dT \quad \text{e} \quad PV = RT$$

Entropia

Exemplos:

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

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

\swarrow P \searrow 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):

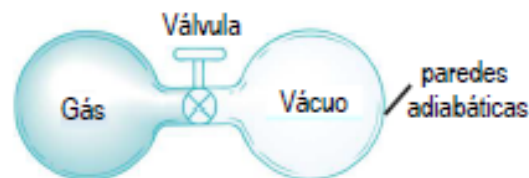
$$s(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{cte.}$$

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

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

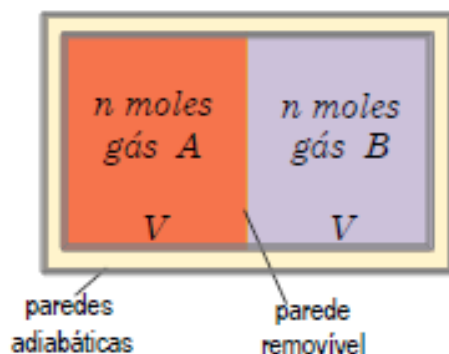
Se $V_f = 2V_i$

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

OBS { processo isotérmico reversível $\rightarrow dQ_R = T dS > 0$
 expansão livre $\rightarrow dQ_I = 0$ e $\Delta S > 0$

2) Difusão de um gás em outro:

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



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

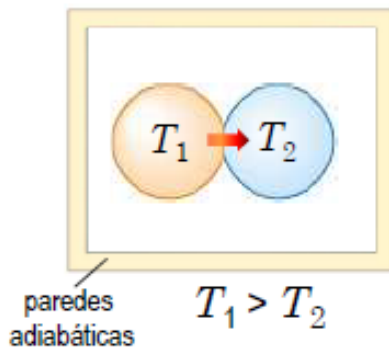
Estado *f* (mistura)
 Gás A: volume $2V$
 Gás B: volume $2V$

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:

corpo ① : $T_1 \rightarrow T_f$ e corpo 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 ($d\dot{Q}_R = mcdT$) do corpo à temperatura T_1 por contato térmico com um reservatório a essa temperatura e transferi-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

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

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

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

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

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

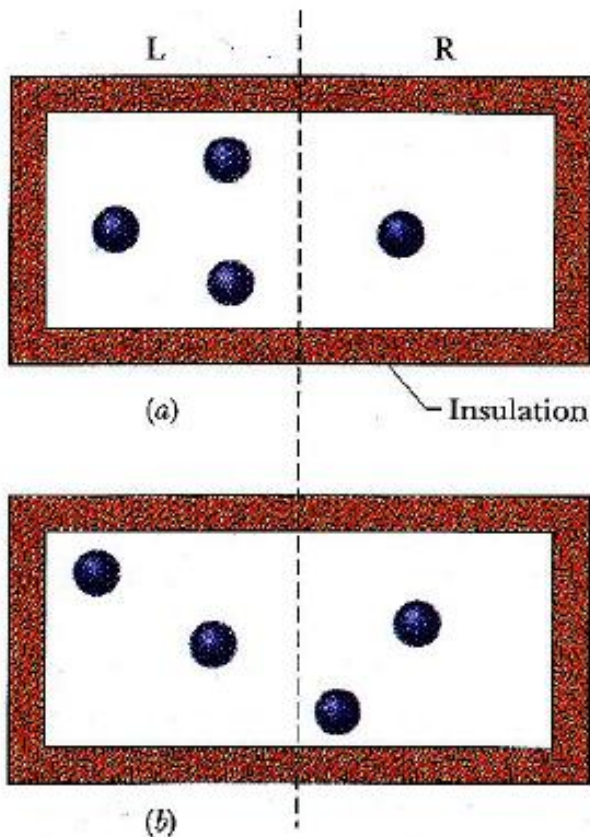
3) Exemplo de cálculo da variação da entropia de um processo de condução de calor:

Mistura-se 1 ℓ (1 kg) de água a 27°C com 1 ℓ de água a 90°C. Sabendo que $c = 1 \text{ kcal}/(\text{kg K}) = 4,816 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg K})$, calcular a variação da entropia.

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

$$\Delta S = 2 (1) (4,168 \times 10^3) \ln \left[\frac{331,5}{300} \right] = 38 \text{ J/K}$$

Entropia: Quatro moléculas em uma caixa



Equação de Boltzmann da entropia

$$S = k \ln W \quad 21.15$$

W é a multiplicidade da configuração

$$W = \frac{N!}{n_R! n_L!}$$

TABLE 21-1 FOUR MOLECULES IN A BOX

LOCATION OF MOLECULE				CONFIGURATION LABEL	MULTIPLICITY W (NUMBER OF MICROSTATES)	CONFIGURATION PROBABILITY	CALCULATION OF W BY EQ. 21-14	ENTROPY (10^{-23} J/K) FROM EQ. 21-15
a	b	c	d					
L	L	L	L	I	1	1/16	$4!/(4! 0!) = 1$	0.00
R	L	L	L	II	4	4/16	$4!/(3! 1!) = 4$	1.91
L	R	L	L					
L	L	R	L					
L	L	L	R					
L	L	R	R	III	6	6/16	$4!/(2! 2!) = 6$	2.47
L	R	L	R					
R	L	L	R					
L	R	R	L					
R	L	R	L					
R	R	L	L					
L	R	R	R	IV	4	4/16	$4!/(1! 3!) = 4$	1.91
R	L	R	R					
R	R	L	R					
R	R	R	L					
R	R	R	R	V	<u>1</u>	1/16	$4!/(0! 4!) = 1$	0.00
Total number of microstates					16			

Calcule a variação de entropia, usando a equação 21-15,, quando inicialmente N moléculas ocupam a metade do recipiente, e depois, quando $N/2$ moléculas ocupam cada metade..Use a fórmula de Stirling: $\ln N! \approx N(\ln N) - N$

$$W_i = \frac{N!}{(N)!(0)!} = 1 \quad \Rightarrow S_i = k \ln 1 = 0$$

$$W_f = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \quad \Rightarrow S_f = k \ln N! - 2k \ln \left[\left(\frac{N}{2} \right)! \right]$$

$$S_f = k \left[N(\ln N) - N \right] - 2k \left[\left(\frac{N}{2} \right) \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \frac{N}{2} \right]$$

$$S_f = k \left[N \ln N - N - N \ln \left(\frac{N}{2} \right) + N \right] = kN \ln 2 = nR \ln 2$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = nR \ln 2$$