



4300159 – Física do Calor

Entropia – II

Entropia, Processos Reversíveis e Irreversíveis

- Os processos naturais são *irreversíveis*.
- Apenas processos idealizados que ocorrem na condição de quase equilíbrio (processos quase-estáticos) são *reversíveis*.
- Definição: Se um sistema termodinâmico à temperatura T troca calor dQ em um processo *reversível*, sua *variação de entropia* (dS) é dada por:

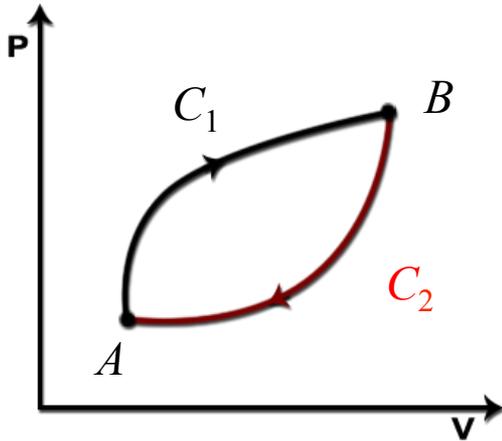
$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{processo reversível infinitesimal})$$

- Por clareza notacional, vamos denotar o calor trocado *reversivelmente* (em um processo reversível) por dQ_{rev} , de modo que:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Teorema de Clausius (para Processos Reversíveis)

$$\Delta S_{\text{ciclo}} = \oint dS = 0$$



A variação de entropia de um sistema sujeito a um ciclo reversível é nula (Teorema de Clausius).

Portanto, a entropia é uma *função de estado*.

$$\int_C df = f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) \iff \oint_C df = 0$$

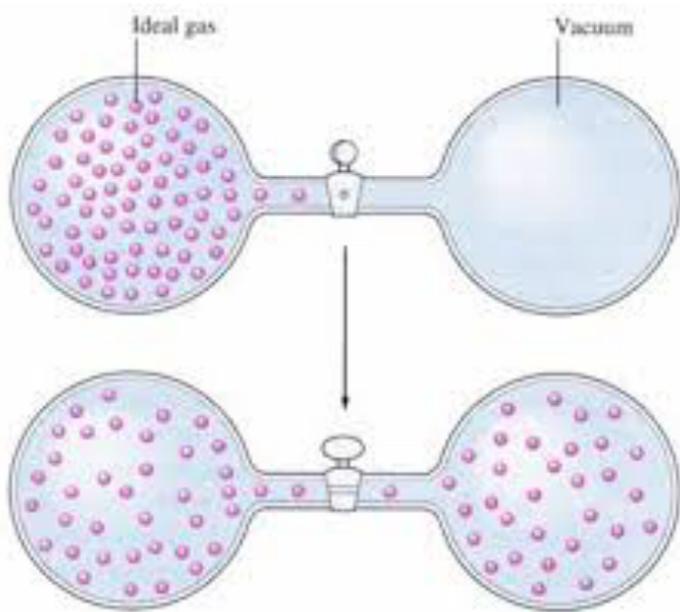
$\int df$ independente
do caminho

$\int df$ sobre um caminho
fechado é nula

$$df = f_x(x, y)dx + f_y(x, y)dy$$

Existe $f(x, y)$ tal que
 $df = f_x dx + f_y dy$

Questão: Considere a condição a expansão livre e adiabática de um gás, tal como discutido anteriormente na disciplina. Indique se as afirmações abaixo são verdadeiras ou falsas.



- Existem estados de equilíbrio do gás antes e após a expansão.
- A expansão é um processo quase-estático (reversível).
- A definição de variação de entropia, $dS = dQ_{\text{rev}}/T$, se aplica a processos reversíveis. Portanto, não podemos utiliza-la para calcular a variação de entropia do gás na expansão livre.

(V) Existem estados de equilíbrio do gás antes e após a expansão.

O gás está inicialmente isolado no estado (p_i, V_i, T_i) . Após a expansão, o gás, ainda isolado, virá a estar em um novo estado de equilíbrio, $(p_f, V_f, T_f=T_i)$. Por sinal, sendo $V_i = V_f / k$, onde k é uma constante, teremos $p_f = p_i / k$.

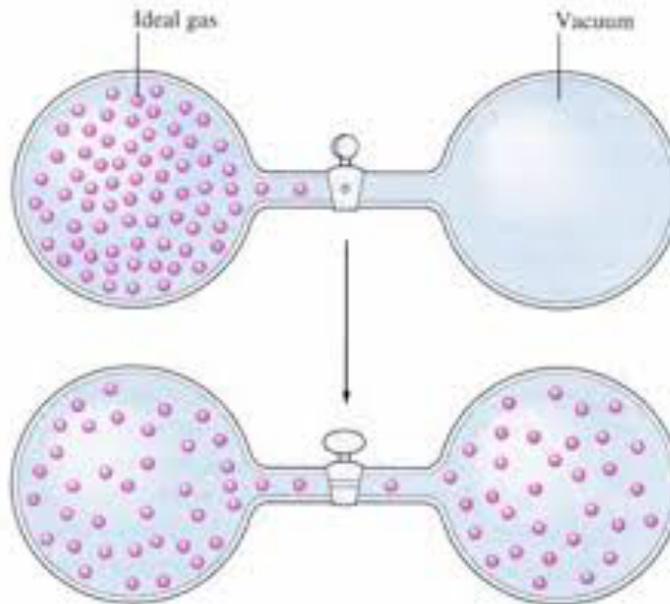
(F) A expansão é um processo quase-estático (reversível).

Durante a expansão, o gás não está arbitrariamente próximo a um estado de equilíbrio (por exemplo, note que as pressões nas duas metades do recipiente devem ser muito diferentes durante a expansão). Portanto, não se trata de um processo quase-estático. Também foi discutido, anteriormente, que a expansão livre é irreversível (admitir sua reversibilidade levou à violação do enunciado de Kelvin da Segunda Lei).

(F) A definição de variação de entropia, $dS = dQ_{\text{rev}}/T$, se aplica a processos reversíveis. Portanto, não podemos utilizá-la para calcular a variação de entropia do gás na expansão livre.

Existe aqui uma sutileza importante; entendê-la é essencial para aplicação da definição de variação de entropia. Sendo a entropia uma *função de estado*, sabemos que existe a função $S(p, V, T)$, ainda que não sejamos capazes de obter sua forma analítica. Portanto, a variação ΔS depende apenas dos estados de equilíbrio inicial e final, sendo independente do processo que leva de um estado ao outro: *a variação de entropia será a mesma para qualquer processo entre os mesmos estados de equilíbrio.*

Problema: Calcule a variação de entropia do gás na expansão livre (e adiabática).



Como discutido anteriormente, não há variação de energia interna e temperatura entre os estados de equilíbrio inicial e final na expansão livre, $(p_i, V_i, T_i) \rightarrow (p_f, V_f, T_i)$.

A expansão do gás não é um processo quase-estático (ocorre longe da condição de equilíbrio). Para calcular a variação de entropia, *será necessário conceber um processo reversível entre os estados inicial e final de equilíbrio*. A escolha usual, embora não seja a única, é uma expansão isotérmica quase-estática, para a qual:

$$dU = 0 \implies dQ = dW = pdV = nRT \frac{dV}{V} \quad (\text{calor reversível na expansão isotérmica quase-estática})$$

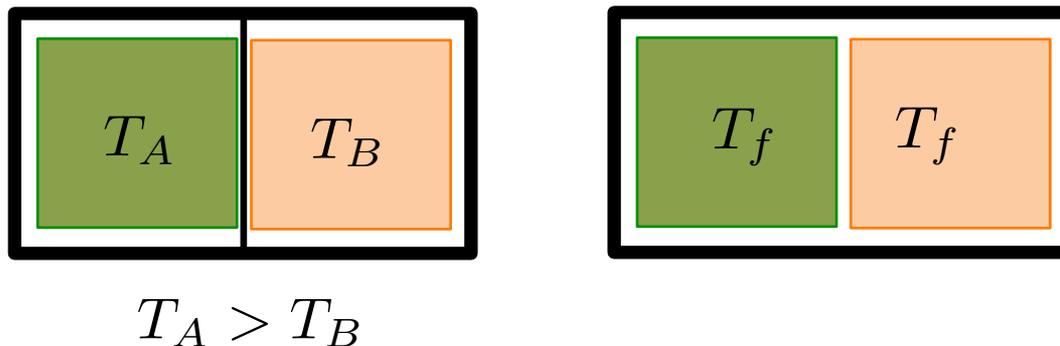
Assim, a variação de entropia na expansão livre será:

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$
$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

Não deixe de perceber: no processo real (expansão livre adiabática), $Q = 0$. Porém isso não implica $\Delta S = 0$, pois a variação de entropia é *definida* em termos do calor trocado reversivelmente. No processo reversível idealizado para cálculo de ΔS (expansão isotérmica quase-estática), é evidente que $Q_{\text{rev}} > 0$.

Problema: Considere dois corpos, A e B , com capacidades térmicas iguais, $C = C_A = C_B$, e temperaturas $T_A > T_B$ no interior de um recipiente isolante. Nessa condição inicial, os blocos estão isolados entre si. Porém, quando o isolamento entre os blocos é retirado, esses trocam calor até que atinjam a temperatura final de equilíbrio T_f , onde $T_B < T_f < T_A$. Calcule a variação de entropia (a) do bloco A, (b) do bloco B e (c) do sistema (isolado) formado pelos dois blocos.

Expresse sua resposta em termos das temperaturas definidas acima.



Lembre-se: (i) a definição de variação de entropia se refere ao calor trocado *reversivelmente*, $dS = dQ_{\text{rev}}/T$, algo que **não** ocorre na situação proposta. (ii) Sendo a entropia uma *função de estado*, podemos imaginar algum processo reversível que leve o sistema da situação de equilíbrio inicial ao equilíbrio final e assim calcular ΔS (o resultado será independente do caminho reversível). Por exemplo, podemos imaginar que haja um número infinito de reservatórios térmicos, com temperaturas entre T_A e T_f que permitam variar a temperatura do corpo A quase-estaticamente (ou que A esteja imerso em um banho térmico com temperatura regulável), de forma que sua variação de temperatura ocorra controladamente, com “passos” dT :

$$dS_A = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = C_A \frac{dT}{T}$$
$$\Delta S_A = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = C_A \int_{T_A}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_A} \right) < 0$$

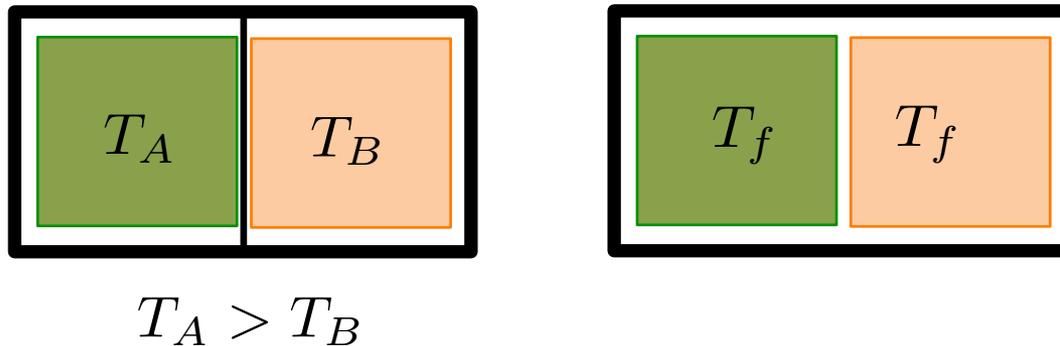
Imaginando construção semelhante para o corpo B :

$$\Delta S_B = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = C_B \int_{T_B}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_B} \right) > 0$$

Para o sistema (isolado) formado pelos dois blocos:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \left(\frac{T_f}{T_A} \right) + C \ln \left(\frac{T_f}{T_B} \right)$$

Problema: Ainda em relação ao problema anterior, retome o resultado obtido para a variação de entropia do sistema isolado formado pelos dois blocos. (d) Mostre que $\Delta S_{\text{sis}} > 0$. (e) Qual seria a variação de entropia do sistema no limite de temperaturas iniciais arbitrariamente próximas, $T_B \rightarrow T_A$.



(d) Iremos explorar a Primeira Lei:

$$C(T_f - T_A) + C(T_f - T_B) = 0 \implies T_f = \frac{1}{2}(T_A + T_B)$$

Portanto:

$$\Delta S_{\text{sis}} = C \ln \left(\frac{T_f}{T_A} \right) + C \ln \left(\frac{T_f}{T_B} \right) = C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_A T_B} \right) = C \ln \left[\frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} \right]$$

Uma vez que $T_A > T_B$, sabemos que a média aritmética $(T_A + T_B)/2$ será maior que a média geométrica, $(T_A T_B)^{1/2}$, de forma que o argumento do logaritmo é maior do que 1. Caso não se lembre desse resultado, perceba que, para $y > x$:

$$(y - x)^2 > 0 \implies y^2 - 2xy + x^2 > 0 \implies (y + x)^2 - 4xy > 0$$

Sendo o argumento do logaritmo maior do que 1, teremos: $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

(e) Antes de mais nada, perceba que o processo se torna reversível (quase-estático) no limite $T_B \rightarrow T_A$, pois há apenas um desvio infinitesimal da condição de equilíbrio. Nesse caso:

$$\lim_{T_B \rightarrow T_A} \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} = \frac{(2T_A)^2}{4T_A^2} = 1$$

$$T_B \rightarrow T_A \implies \Delta S_{\text{sis}} \rightarrow 0$$

Problema: 180g de água líquida a 100°C são completamente vaporizados e em seguida o vapor é aquecido, sempre à pressão constante de 1.0 atm.

- (a) Calcule a variação de entropia na vaporização da água.
- (b) A temperatura do gás deve ser elevada a qual valor, para que sua variação de entropia (ΔS_{gas}) seja igual à variação de entropia da vaporização (ΔS_{vap})?

Dados:

$L_v = 40.7 \text{ kJ/mol}$ (calor latente de vaporização).

$M_{\text{mol}} = 18.0 \text{ g/mol}$ (massa molar da água).

$c_V = 6R$ (calor específico molar do vapor a volume constante).

Número de mols: $n = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{180}{18.0} = 10.0$ mols

a) Para efeito de cálculo, os processos serão considerados quase-estáticos.

Variação de entropia na vaporização (temperatura constante, $T_0 = 373\text{K}$):

$$\Delta S_{\text{vap}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_0} \int dQ = \frac{nL_v}{T_0} = \frac{10.0 \times (40.7 \times 10^3)}{373} = 1.09 \times 10^3 \text{ J/K}$$

b) Variação de entropia no aquecimento do gás a pressão constante:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} n c_P \frac{dT}{T} = n c_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Para obter a temperatura final, devemos igualar as variações de entropia:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \Delta S_{\text{vap}} \Rightarrow T_f = T_i \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{vap}}}{n c_P}\right)$$

$$c_P = c_V + R = 7R$$

$$T_f = 373 \times \exp\left[\frac{(1.09 \times 10^3)}{10.0 \times (7 \times 8.31)}\right] = 2.43 \times 10^3 \text{ K}$$