



4300159 – Física do Calor

Entropia e Segunda Lei

Calculando Variações de Entropia

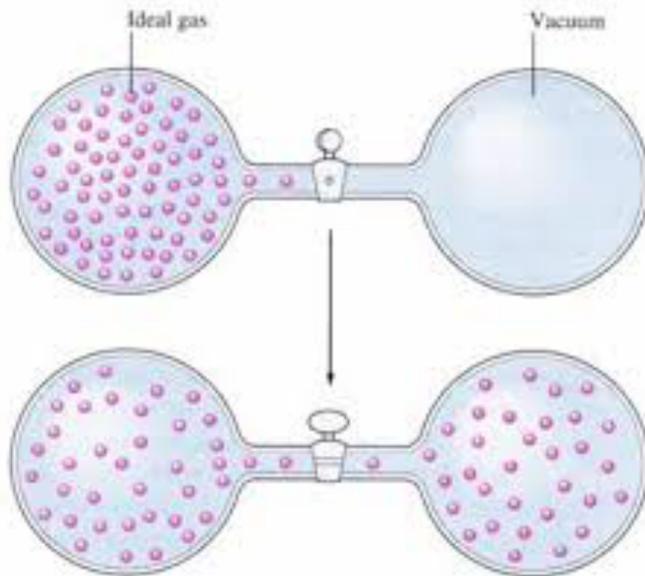
– Definição: Se um sistema termodinâmico à temperatura T troca calor dQ em um processo *reversível*, sua *variação de entropia* (dS) é dada por:

$$\boxed{dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}} \quad (\text{processo reversível infinitesimal})$$

– Sendo a entropia uma *função de estado* (função das variáveis de estado termodinâmicas, p , V , T , etc) a variação de entropia estará bem definida desde que existam estados de equilíbrio inicial (i) e final (f), mesmo que o processo $i \rightarrow f$ não seja reversível (não quase-estático).

– Sendo a entropia uma *função de estado*, sua variação será independente do processo termodinâmico $i \rightarrow f$ (depende apenas dos estados de equilíbrio inicial e final). Assim, para aplicar a definição $dS = dQ_{\text{rev}}/T$ a processos reais (irreversíveis/não quase-estáticos), poderemos conceber um processo reversível/ quase-estático (fictício) entre os estados de equilíbrio de interesse.

Expansão Livre (e Adiabática) do Gás Ideal



Uma vez que $T_i = T_f$, podemos imaginar um processo reversível isotérmico para obter a variação de entropia

$$dU = 0 \implies dQ = dW = pdV = nRT \frac{dV}{V}$$

(calor reversível na expansão isotérmica quase-estática)

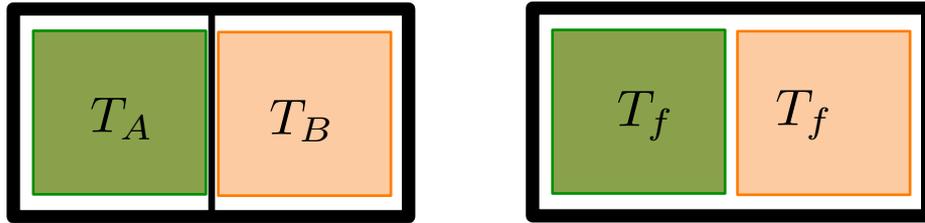
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

Transferência de Calor (entre sólidos)

$$C_A = C_B = C$$



$$T_A > T_B$$

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

Sendo $p_i = p_f$, $V_i \approx V_f$ e $c_p \approx c_v$, o único efeito apreciável será a variação de temperatura. Para calcular ΔS para cada bloco, sua variação de temperatura deve ser reversível, algo que se pode realizar com o bloco imerso em um banho térmico com temperatura ajustável, de forma que a diferença entre as temperaturas do bloco e do banho seja sempre infinitesimal (isso garante que o bloco estará arbitrariamente próximo ao equilíbrio em todo o processo).

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

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

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \left(\frac{T_f}{T_A} \right) + C \ln \left(\frac{T_f}{T_B} \right) > 0$$

Mudança de fase e Variação de Temperatura

Mais uma vez, deveremos supor que a transferência de calor ocorre de maneira controlada, garantindo que o sistema mude de fase ou sofra variação de temperatura reversivelmente, permitindo utilizar as fórmulas conhecidas para as variáveis de estado (lembre-se p , V , T , etc. Só estão bem definidas para estados de equilíbrio). Na aula anterior, discutimos a variação de entropia para evaporação e posterior aquecimento de uma dada quantidade de água:

a) Variação de entropia na mudança de fase (temperatura constante, T_0):

$$\Delta S_{\text{vap}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_0} \int dQ = \frac{nL_v}{T_0}$$

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

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

Entropia e Segunda Lei da Termodinâmica

Há enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica baseados na variação de entropia.

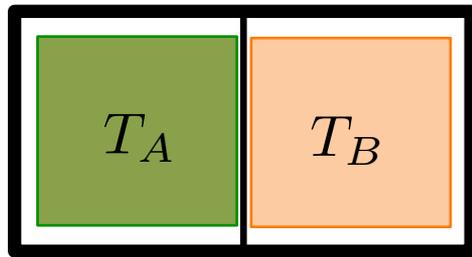
– *Clausius*: a entropia do universo tende a um máximo.

Um enunciado alternativo poderia ser:

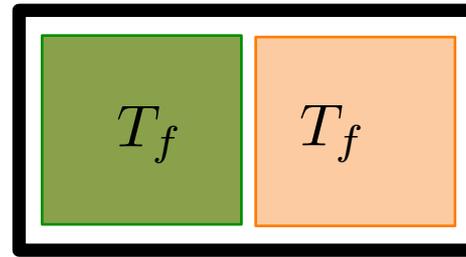
– A entropia de um *sistema isolado* nunca diminui: $\Delta S = 0$ caso o sistema permaneça em equilíbrio (ou em processos reversíveis idealizados), enquanto $\Delta S > 0$ em processos irreversíveis.

Entropia e Segunda Lei da Termodinâmica

Questão: Na situação discutida anteriormente, na qual dois corpos com temperaturas iniciais diferentes eram postos em contato térmico no interior de um recipiente isolante, concluímos que um deles sofria variação positiva de entropia enquanto o outro sofria variação negativa.



$$T_A > T_B$$



$$\Delta S_A < 0$$

$$\Delta S_B > 0$$

O fato de que o corpo A , que cede calor ao corpo B , tem variação negativa de entropia, viola a Segunda Lei?

– O corpo A não é um *sistema isolado*, pois está em contato térmico com o corpo B . Portanto o enunciado da Segunda Lei não é violado.

– O sistema formado pelos dois blocos está isolado no interior do calorímetro. Como discutido anteriormente, a variação de entropia é positiva, estando em acordo com a Segunda Lei:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_A + \Delta S_B > 0$$

– Em situações mais realistas, sempre teremos um sistema de interesse em contato térmico com sua vizinhança (não há isolamento perfeito). Nessa condição, a Segunda Lei pode ser expressa na forma

$$\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \geq 0$$

– Por exemplo, no caso de dois corpos (A e B) no interior de um calorímetro não ideal, que troca calor com os dois corpos e com a atmosfera, teríamos (em um processo não reversível):

$$\Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_{\text{calorímetro}} + \Delta S_{\text{atmosfera}} + \dots = 0$$

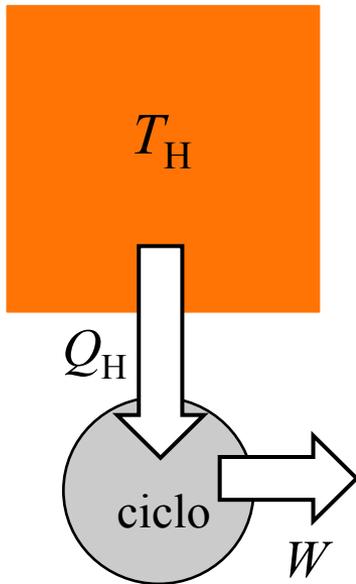
Entropia e Segunda Lei da Termodinâmica

Questão: Considere um sistema formado por várias partes (subsistemas) denominadas A , B , C , etc. O sistema está isolado, mas as partes estão em contato térmico entre si. Em um processo qualquer:

(a) A variação de entropia do sistema, dada pela soma das variações das partes $\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_A + \Delta S_B + \dots$, nunca poderá ser negativa.

(b) A variação de entropia de cada uma das partes nunca poderá ser negativa.

- Uma vez mais, lembramos que o enunciado da Segunda Lei se refere a sistema isolados. As partes do sistema estão em contato térmico entre si, portanto sua entropia, em princípio, pode aumentar ou diminuir (a afirmação (b) é incorreta).
- Já o sistema formado por todas as partes está isolado, de forma que sua entropia, dada pela soma das entropias das partes, não poderá diminuir, de acordo com a Segunda Lei (afirmação (a) é correta).



Problema: Admita a possibilidade de uma máquina térmica “miraculosa”, que violasse o enunciado de Kelvin da Segunda Lei, convertendo, em um ciclo de seu funcionamento, todo o calor Q_H absorvido do reservatório em trabalho.

Admitindo que o ciclo da substância de trabalho seja reversível, e que o reservatório e a substância de trabalho constituam um sistema termicamente isolado, obtenha:

- (a) A variação de entropia da substância de trabalho em um ciclo completo.
- (b) A variação de entropia do reservatório em um ciclo da substância de trabalho.
- (c) A variação de entropia do sistema formado pelo reservatório e substância de trabalho.

a) Sendo a entropia uma função de estado, a variação de entropia da substância de trabalho em um ciclo completo será nula:

$$\Delta S_1 = 0$$

b) A cada ciclo, o reservatório cede calor ($Q < 0$) à temperatura constante T_H . Utilizando a convenção que Q_H denota uma quantidade positiva ($Q = -Q_H$):

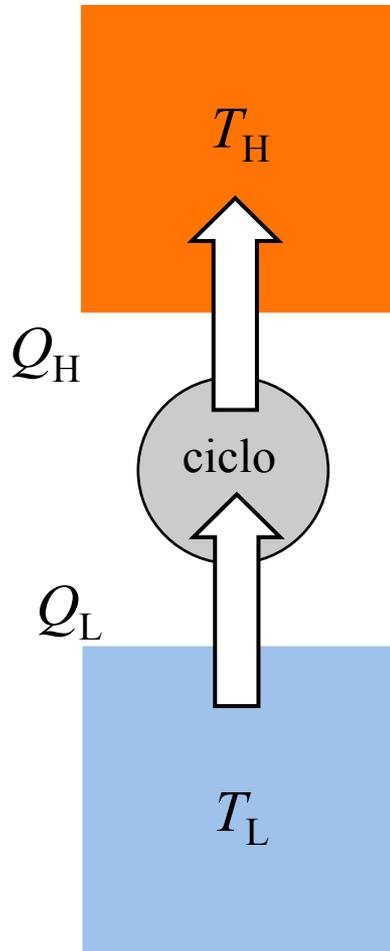
$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_H} \int dQ = -\frac{Q_H}{T_H}$$

c) A variação de entropia do sistema será:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_H}{T_H} < 0$$

Perceba que o resultado viola a Segunda Lei, pois a variação de entropia do sistema termicamente isolado é negativa. Portanto, violar o enunciado de Kelvin implica $\Delta S < 0$. Da mesma forma, se admitirmos $\Delta S < 0$ poderemos construir a máquina térmica miraculosa, violando o enunciado de Kelvin (enunciados equivalentes).

Problema: Admita a possibilidade de um refrigerador “miraculoso”, que violasse o enunciado de Clausius da Segunda Lei, transferindo, em um ciclo, calor $Q_L = Q_H$ do reservatório frio ao quente.



Admitindo que o ciclo da substância de trabalho seja reversível, e que os reservatórios e a substância de trabalho constituam um sistema termicamente isolado, obtenha:

- (a) A variação de entropia da substância de trabalho em um ciclo completo.
- (b) A variação de entropia dos reservatórios em um ciclo da substância de trabalho.
- (c) A variação de entropia do sistema formado pelos reservatórios e substância de trabalho.

a) Sendo a entropia uma função de estado, a variação de entropia da substância de trabalho em um ciclo completo será nula:

$$\Delta S_1 = 0$$

b) A cada ciclo, o reservatório “frio” cede calor ($Q = -Q_L$) à temperatura constante T_L , enquanto o reservatório “quente” absorve calor ($Q = +Q_H$) à temperatura constante T_H . Sendo $Q_L = Q_H$ e $T_L < T_H$, teremos:

$$\Delta S_L + \Delta S_H = -\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_L}{T_H} < 0$$

c) A variação de entropia do sistema será:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_1 + \Delta S_L + \Delta S_H < 0$$

Perceba que o resultado viola a Segunda Lei, pois a variação de entropia do sistema termicamente isolado é negativa. Portanto, violar o enunciado de Clausius implica $\Delta S < 0$. Da mesma forma, se admitirmos $\Delta S < 0$ poderemos construir o refrigerador miraculoso, violando o enunciado de Kelvin (enunciados equivalentes).