



4300159 – Física do Calor

Entropia e Segunda Lei – II

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:

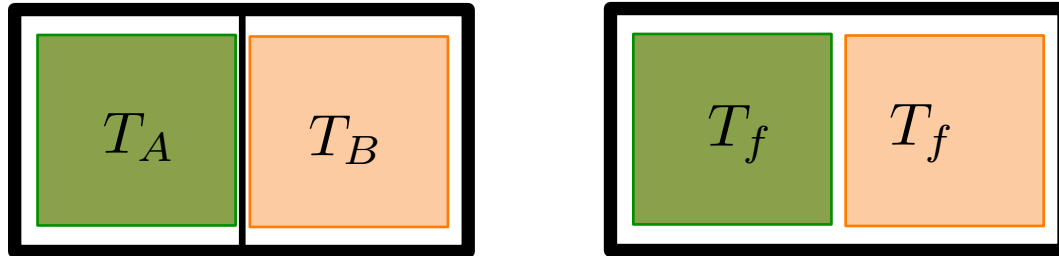
– A entropia de um *sistema isolado* nunca diminui: $\Delta S = 0$ caso o sistema permaneça em equilíbrio (ou em processos reversíveis idealizados), enquanto $\Delta S > 0$ em processos irreversíveis.

– Variação de entropia de um sistema (formado por subsistemas):

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

– Caso o sistema seja isolado, $\Delta S_{\text{sis}} > 0$ (em processos irreversíveis). Porém, estando as partes em contato térmico (não sendo individualmente sistemas isolados), pode ocorrer $\Delta S_A < 0$.

Questão: Considere a transferência de uma pequena quantidade de calor (δQ) do bloco A para o bloco B, de maneira que não haja variação apreciável das temperaturas T_A e T_B (os blocos estão isolados da vizinhança, como indicado).



$$T_A > T_B$$

(i) Caso a diferença de temperatura seja apreciável, $T_A = T_B + \Delta T$, a transferência de calor será um processo

(a) reversível (em boa aproximação).

(b) irreversível.

(ii) Caso a diferença de temperatura seja muito pequena, $T_A = T_B + \delta T$, a transferência de calor será um processo

(a) reversível (em boa aproximação).

(b) irreversível.

– A variação de entropia dos blocos será (δQ denota uma quantidade positiva):

$$\delta S_A \approx -\frac{\delta Q}{T_A} \quad \delta S_B \approx \frac{\delta Q}{T_B}$$

– (i) O sistema formado pelos dois blocos é termicamente isolado. Sendo a diferença de temperatura finita:

$$\delta S_{\text{sis}} = \delta S_A + \delta S_B \approx \delta Q \left(-\frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B} \right) > 0 \quad (\text{processo irreversível})$$

– (ii) No caso de uma diferença muito pequena de temperatura ($T_A \approx T_B$), teremos:

$$\delta S_{\text{sis}} = \delta S_A + \delta S_B \approx \delta Q \left(-\frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B} \right) \approx 0 \quad (\text{processo reversível, aproximadamente})$$

– Perceba que a transferência quase-estática de calor ocorre quando a diferença de temperatura é muito pequena (infinitesimal). A expressão acima pode ser melhor expressa, matematicamente, pela expansão de Taylor de primeira ordem para a função $1/T$. Lembrando que, nas condições propostas, $\delta T \ll T_A \approx T_B$:

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{(T_B + \delta T)} \approx \frac{1}{T_B} \left(1 - \frac{\delta T}{T_B} \right) \approx \frac{1}{T_B}$$

Questão: (i) Uma quantidade de gás ideal sofre expansão livre e adiabática.

(a) A variação de entropia do gás é $\Delta S > 0$, $\Delta S = 0$, ou $\Delta S < 0$?

(b) Sua resposta está em acordo com a Segunda Lei? Por que?

(ii) Caso a expansão seja quase-estática e adiabática:

(c) A variação de entropia do gás é $\Delta S > 0$, $\Delta S = 0$, ou $\Delta S < 0$?

(d) Sua resposta está em acordo com a Segunda Lei? Por que?

(iii) Caso a expansão seja quase-estática e isotérmica:

(e) A variação de entropia do gás é $\Delta S > 0$, $\Delta S = 0$, ou $\Delta S < 0$?

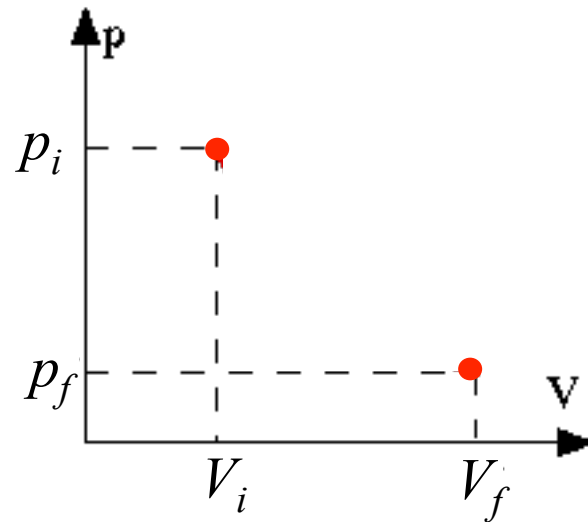
(f) Sua resposta está em acordo com a Segunda Lei? Por que?

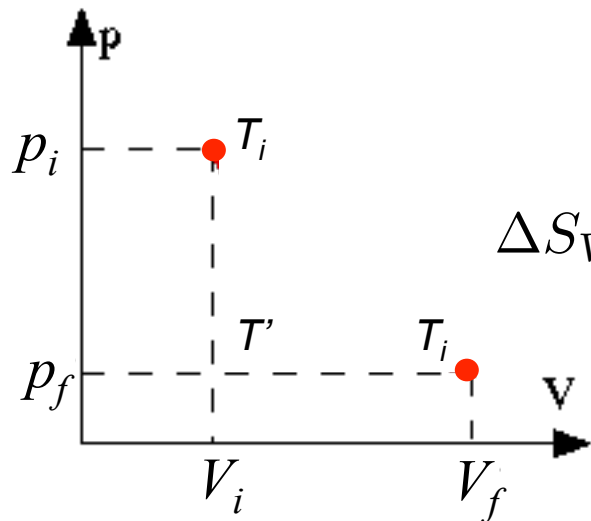
(i) A expansão livre foi discutida nas aulas anteriores, sabemos que $\Delta S > 0$. Sendo o gás é um sistema isolado, que sofre um processo irreversível (tal como discutido em aulas anteriores), o resultado $\Delta S > 0$ está em acordo com a Segunda Lei.

(ii) Nesse caso, o processo é quase-estático e $dQ = 0$, donde $\Delta S = \int dQ_{\text{rev}}/T = 0$. Uma vez que obtivemos variação de entropia nula para um processo reversível (quase-estático) de um sistema termicamente isolado, o resultado é compatível com a Segunda Lei. (Note que não há trânsito de calor, mas $W \neq 0$.)

(iii) A expansão quase-estática e isotérmica também foi discutida em aulas anteriores, sabemos que $\Delta S > 0$. Embora o processo seja quase-estático (reversível), o gás não é um sistema termicamente isolado ($Q = W > 0$). Portanto, $\Delta S > 0$ é compatível com a Segunda Lei.

Problema: Considere, uma vez mais, a expansão livre e adiabática de um gás ideal, desde o volume V_i até V_f . (a) Obtenha a variação de entropia, utilizando uma transformação isocórica e outra isobárica (ambas reversíveis) entre os estados inicial e final. (b) Compare o resultado ao anteriormente obtido por meio de uma transformação isotérmica reversível, e interprete o resultado.





(a) Etapa isocórica: $(p_i, V_i, T_i) \rightarrow (p_f, V_i, T')$.

$$dW = 0 \implies dQ_{\text{rev}} = dU = nC_V dT$$

$$\Delta S_V = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = nC_V \int_{T_i}^{T'} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \left(\frac{T'}{T_i} \right)$$

Etapa isobárica: $(p_f, V_i, T') \rightarrow (p_f, V_f, T_i)$.

$$dQ_{\text{rev}} = nC_P dT$$

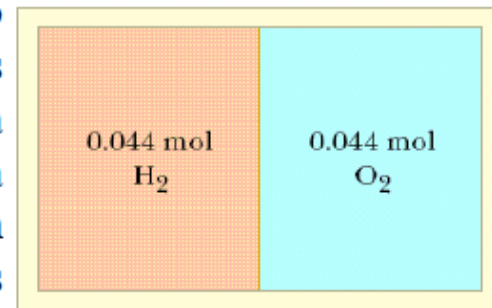
$$\Delta S_P = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = nC_P \int_{T'}^{T_i} \frac{dT}{T} = nC_P \ln \left(\frac{T_i}{T'} \right)$$

Lembrando que $C_P = C_V + R$, e que $T_i/T' = V_f/V_i$:

$$\Delta S = \Delta S_V + \Delta S_P = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

(b) O resultado (ΔS) é igual ao anteriormente obtido por meio de um caminho isotérmico e quase-estático. Isso decorre do fato de que a entropia é uma função de estado (ΔS é independente do caminho termodinâmico).

P7) Na figura, os gases (H_2 e O_2) encontram-se inicialmente no mesmo estado (p , V , T) no interior de um recipiente isolante com dois compartimentos (cada um com volume V). (a) Sendo removida a membrana que separa os gases, quais serão a pressão, volume e temperatura da mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) na situação final de equilíbrio? Expresse sua resposta em termos de p , V e T . (b) Haverá variação na entropia do sistema entre as condições de equilíbrio inicial (com membrana) e final (sem membrana)? Argumente qualitativamente. (c) Em caso afirmativo, calcule a variação de entropia do sistema.



(a) Na situação final, temos $2n$ mols de gás (inicialmente, há n mols de cada espécie) ocupando o volume $V_f = 2V$. Como não há realização de trabalho ou trânsito de calor, $\Delta U = 0$, donde $T_f = T$. Finalmente, $p_f = p$. O estado final de equilíbrio (da mistura de dois gases) é $(p, 2V, T)$

(b) Haverá variação de entropia, em razão da expansão dos gases (semelhante à expansão livre). Portanto:

$$\Delta S_{\text{H}_2} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln(2)$$

$$\Delta S_{\text{O}_2} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln(2)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{H}_2} + \Delta S_{\text{O}_2} = 2nR \ln(2) \\ &= 2 \times 0.044 \times 8.314 \times \ln(2) = 0.507 \text{ J/K} \end{aligned}$$