



4300259 – Termostatística

Entropia

e

Segunda Lei da Termodinâmica

Entropia

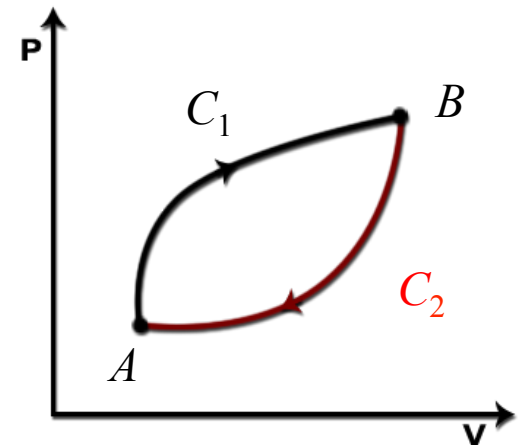
A variação de entropia (dS) de um sistema à temperatura T que troca calor dQ quase estaticamente (reversivelmente) é definida como:

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

Dentre outros textos, na coleção do Moyses de Física Básica (Vol. 2, Sec. 10.6), há uma demonstração do Teorema de Clausius: *A variação de entropia em um ciclo (caminho termodinâmico fechado) quase estático é nula:*

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Isso significa que a **entropia é uma função de estado**, sua variação ΔS depende apenas dos estados e equilíbrio inicial e final (independe do caminho termodinâmico entre esses estados).



Entropia do Gás Ideal

Lembre-se (1º Lei):

$$dU = dQ - dW$$

Em geral, valem as relações:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{dW}{T}$$

Para o gás ideal, $U = NC_V T$, $dW = p dV$, e $pV = Nk_B T$, de forma que:

$$\begin{aligned} dS &= NC_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \\ &= NC_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

Portanto, a variação de entropia de um gás ideal para *qualquer* processo termodinâmico entre os estados de equilíbrio (T_A, V_A, p_A) e (T_B, V_B, p_B) será dada por:

$$\begin{aligned} \Delta S &= NC_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + Nk_B \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \\ &= NC_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \end{aligned}$$

Expansão Livre

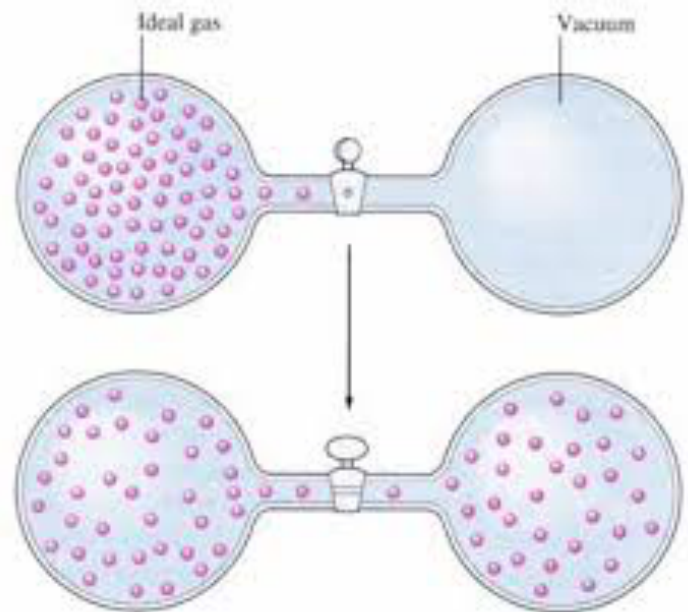
O sistema mostrado abaixo encontra-se isolado (mecânica e termicamente). Na situação inicial, uma quantidade de gás ideal encontram-se em equilíbrio no compartimento à esquerda. A válvula de contenção é então aberta, deixando o gás se expandir *rapidamente*. Após certo tempo, uma nova situação de equilíbrio é atingida, na qual o gás tem o dobro do volume inicial.

- (a) Calcule a variação de energia interna do gás entre as situações de equilíbrio inicial e final.

$$dU = dQ - dW$$

- (b) Calcule a variação de entropia entre as mesmas situações.

$$dS = NC_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V}$$



(a) Estando o sistema isolado, por definição não haverá trocas de energia ($Q = W = 0$), de forma que a variação de energia interna será nula, $\Delta U = 0$. Vale mencionar, as temperaturas inicial e final serão iguais, pois para gases ideais vale $U = NC_V T$, donde $\Delta T = 0$.

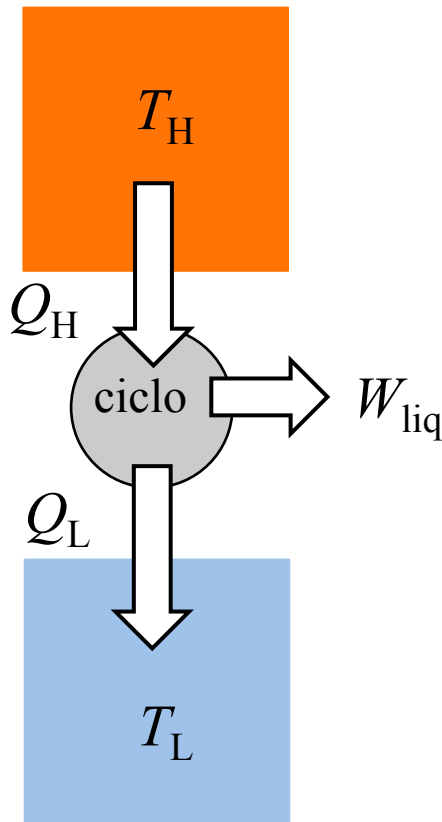
(b) A expansão do gás não é quase-estática, havendo apenas situações de equilíbrio inicial e final. Sendo a entropia uma função de estado, sua variação entre dois estados de equilíbrio *não depende do caminho (processo)* que conecta esses estados. Sendo as temperaturas inicial e final iguais, iremos conectar os estados de equilíbrio por meio de uma expansão isotérmica quase estática para obter a variação de entropia:

$$dS = NC_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V}$$

$dT = 0$, processo isotérmico

$$\Delta S = Nk_B \int_{V_i}^{2V_i} \frac{dV}{V} = Nk_B \ln(2) > 0$$

Máquinas Térmicas



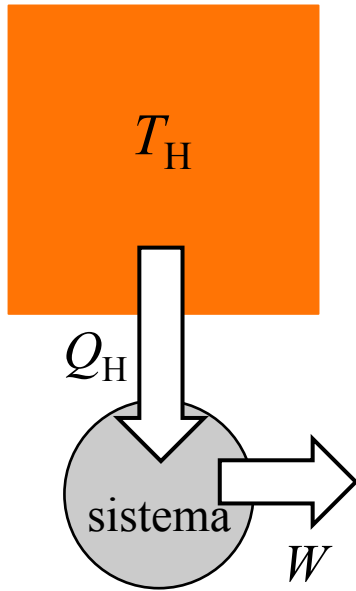
– Máquinas térmicas reais: apresentam ineficiências (perdas de energia) por fricção, imperfeição do isolamento térmico, etc.

– Máquinas térmicas ideais: eliminam as perdas e se baseiam em ciclos quase-estáticos. Há limites fundamentais à sua eficiência.

– Por se basearem em processos quase-estáticos (sucessão de estados de equilíbrio), as máquinas térmicas ideais são também denominadas *máquinas térmicas reversíveis*.

OBS: L = “low” (baixo/baixa) e H = “high” (alto/alta)

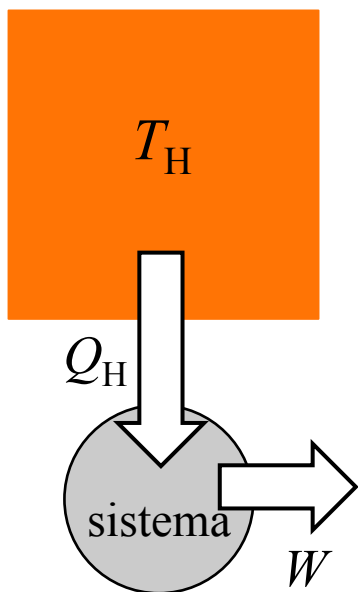
Máquinas Térmicas e Segunda Lei



– A máquina térmica “miraculosa” mostrada na figura ao lado converte, em um ciclo de operação, o calor (Q_H) absorvido do reservatório “quente” integralmente em trabalho (W), sem rejeitar calor a outro reservatório. Tal máquina violaria o **enunciado de Kelvin (K) da Segunda Lei da Termodinâmica**:

Não é possível um processo (cíclico), *cujo único resultado*, seja a conversão *completa* de calor em trabalho.

Exercício: Calcule a variação de entropia da máquina térmica, formada pela substância de trabalho (sistema) e pelo reservatório, em um ciclo de funcionamento.



– Variação de entropia em um ciclo da máquina térmica:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{res}} \\ &= 0 - \frac{Q_H}{T_H} < 0\end{aligned}$$

– Note que violar o enunciado K da Segunda Lei implica $\Delta S < 0$. Uma vez que retirar o reservatório “frio” faz com que $\Delta S < 0$, também podemos entender que aceitar a variação negativa de entropia implica violar o enunciado K.

– Isso nos leva a uma formulação alternativa da Segunda Lei (devida a Clausius).

Segunda Lei da Termodinâmica

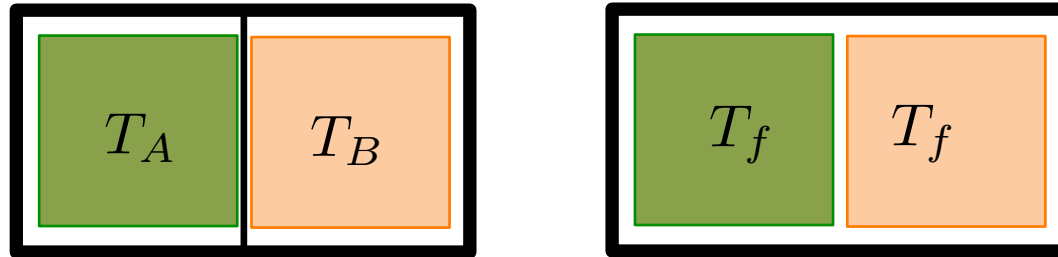
– A entropia de um *sistema isolado* aumenta ou permanece constante (tende a um valor máximo):

$$\Delta S \geq 0.$$

– Como veremos adiante, a entropia de um *sistema isolado* em equilíbrio permanece constante. Caso o *sistema isolado* não esteja em equilíbrio, sua entropia irá *aumentar* até que um estado de equilíbrio seja atingido.

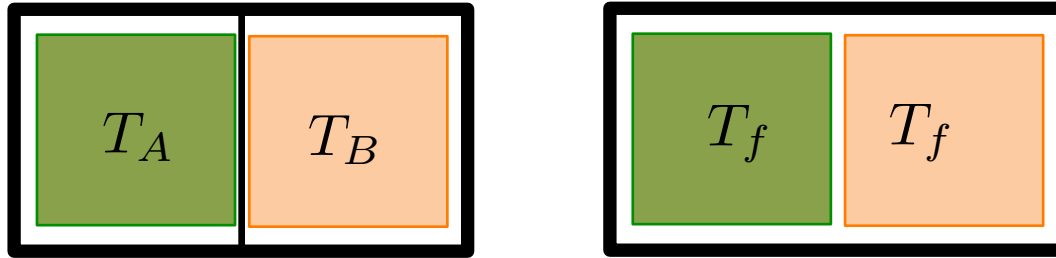
Entropia e Segunda Lei da Termodinâmica

Exercício: Dois blocos no interior de um calorímetro (isolados da vizinhança) estão inicialmente isolados entre si, e têm temperaturas diferentes, $T_A > T_B$. Admitindo que os blocos sejam feitos do mesmo material e tenham massas iguais, calcule a variação de entropia do sistema caso o isolamento entre os blocos seja retirado.



$$T_A > T_B$$

– Nas condições do enunciado (mesmo material e mesma massa), os blocos terão capacidades térmicas iguais, $C_A = C_B = C$. Uma vez que $dQ = CdT$, teremos:



$$T_A > T_B$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sis}} &= \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \left(\frac{T_f}{T_A} \right) + C \ln \left(\frac{T_f}{T_B} \right) \\ &= C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_A T_B} \right) > 0 \quad (\text{ver próximo slide}) \end{aligned}$$

– Como os corpos são iguais, a temperatura final será $\frac{1}{2}(T_A + T_B)$, de acordo com a aplicação da Primeira Lei ao sistema isolado:

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

– Portanto:

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

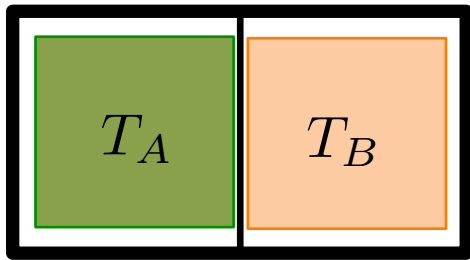
Uma vez que $T_A > T_B$, sabemos que a média aritmética $(T_A + T_B)/2$ será maior que a média geométrica, $(T_A T_B)^{1/2}$, de forma que o argumento do logaritmo é maior do que 1. Caso não se lembre desse resultado, perceba que, para $y > x$:

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

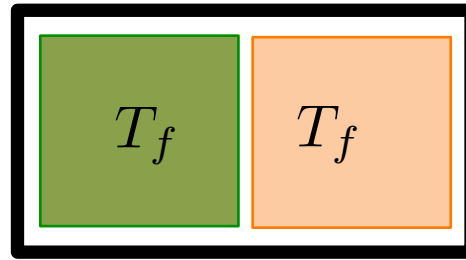
Sendo o argumento do logaritmo maior do que 1, teremos: $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

Entropia e Segunda Lei da Termodinâmica

Questão: Em relação à situação proposta no exercício anterior: a variação negativa da entropia do corpo A , que cede calor ao corpo B , constitui uma violação da Segunda Lei da Termodinâmica?



$$T_A > T_B$$



$$\Delta S_A < 0$$

$$\Delta S_B > 0$$

– 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:

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