

Termodinâmica

Capítulo 20

Aula 1

Entropia e a segunda lei da
termodinâmica

Processos irreversíveis

- A reversibilidade não viola o princípio de conservação da energia.
- A **Entropia, S** , é uma propriedade nova que determina se algum processo é reversível ou não.
- **S é uma propriedade de estado** e não depende do caminho de mudança de um estado inicial a um estado final.
- S não obedece uma lei de conservação.

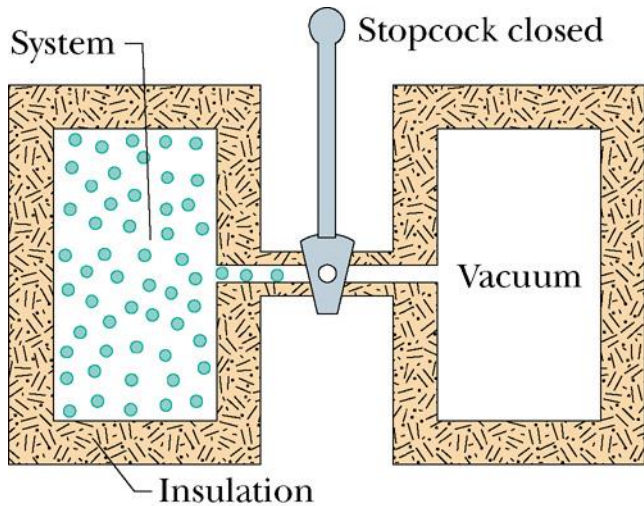
Postulado da Entropia

Se um **processo irreversível** ocorre em um sistema **fechado**, a entropia **S** do sistema sempre **aumenta**

Definição da variação da entropia

- Macroscópico: depende da transferência de calor e da temperatura.
- Microscópico: Contando as diferentes partes de um sistema (como as moléculas do gás ideal) e a forma como a energia é distribuída entre essas partes.

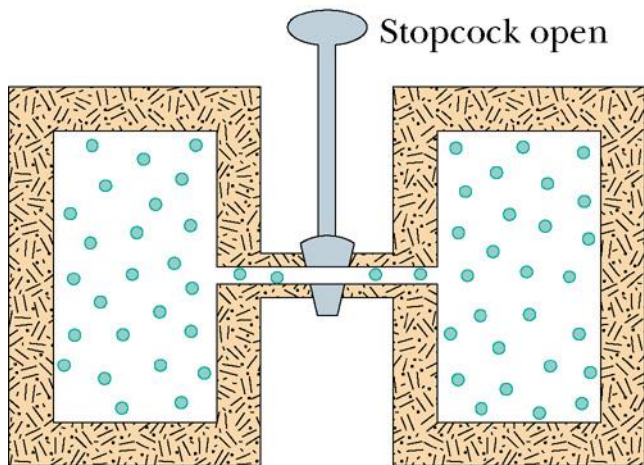
$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$



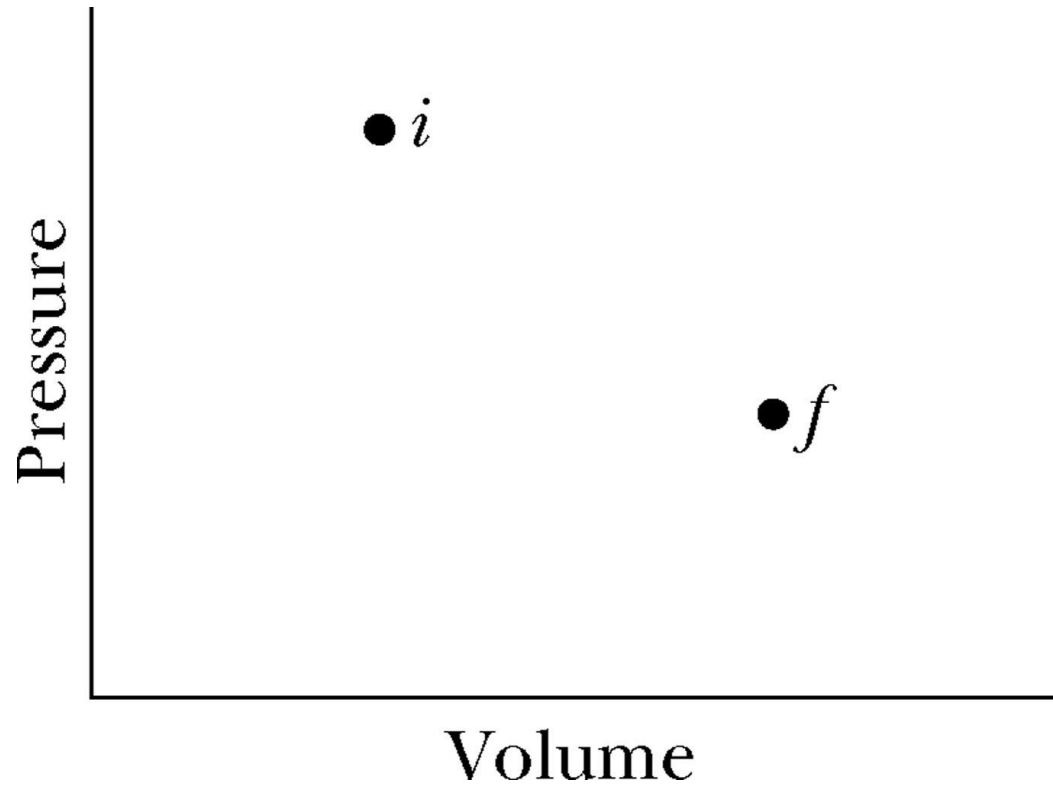
(a) Initial state i



Irreversible
process

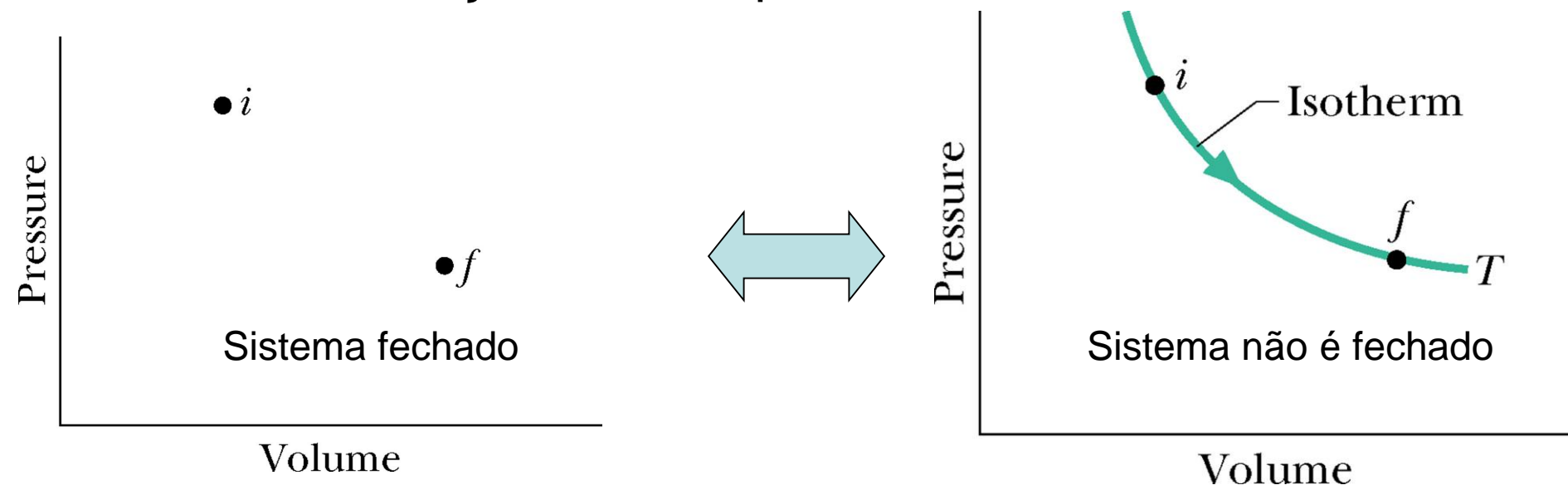


(b) Final state f



Não temos informações sobre como p e V flutuam entre estes dois estados.

- Como a entropia é uma outra variável de estado, a diferença de entropia deve depender apenas dos estados i e f e não do caminho seguido no espaço de parâmetros.
- Na expansão livre $T_i = T_f$
- Analisamos S no sistema através da expansão isotérmica. Eles são processos diferentes mas tem a mesma variação da entropia

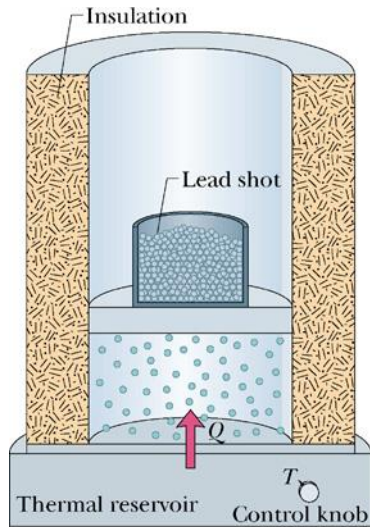


$$\Delta S_{irre} = \Delta S_{rev}$$

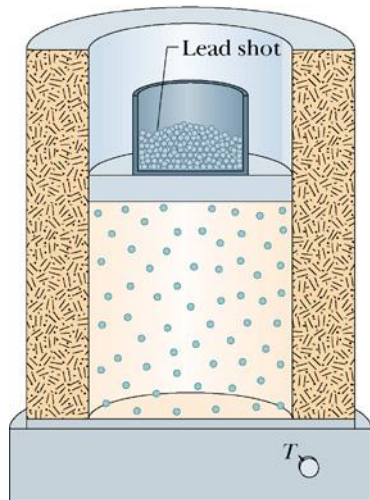
Em resumo (na hora de fazer contas...)

Para determinar a variação da entropia em um processo irreversível que ocorre em um sistema fechado substituímos esse processo por qualquer outro processo reversível que ligue os mesmos estados inicial e final e calculamos a variação da entropia para esse processo reversível usando a equação abaixo

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$



(a) Initial state i



(b) Final state f

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T} > 0$$

A entropia aumenta durante ambos os processos: expansão livre e expansão isotérmica.

Se a variação de T é pequena

$$\Delta S = S_f - S_i \approx \frac{Q}{T_{\text{avg}}}$$

Entropia como função de estado

Calculemos a variação da entropia no caso de um **gás ideal** passando por um processo reversível

$$\left. \begin{aligned} dE_{\text{int}} = dQ - dW &\longrightarrow dQ = dE_{\text{int}} + dW \\ &= nC_V dT + pdV \\ &= nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV \end{aligned} \right\} \frac{dQ}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

A segunda lei

- O nosso postulado sobre a entropia só se aplica a processos irreversíveis em sistemas fechados. Mas na hora de calcular a variação da entropia usamos um processo reversível de um sistema (gás) em contato com um reservatório térmico.
- Ao considerar o sistema maior de gás + reservatório a variação de entropia é nula num sistema fechado durante um processo reversível.

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{gás}} + \Delta S_{\text{res}} = \frac{|Q|}{T} - \frac{|Q|}{T} = 0$$

A segunda lei da termodinâmica

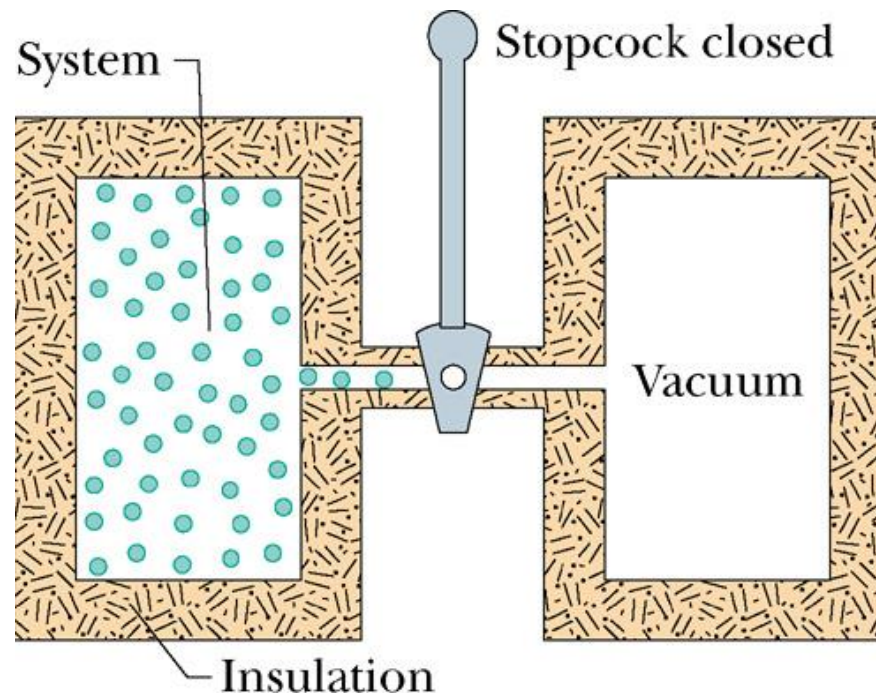
$$\Delta S \geq 0$$

Se um processo ocorre num sistema fechado, a entropia do sistema aumenta para processos irreversíveis e permanece constante para processos reversíveis.

A entropia nunca diminui.

Exemplo 20-1

Suponha que um mol de nitrogênio esteja confinado no lado esquerdo do recipiente da figura abaixo. A válvula é aberta e o volume do gás dobra. Qual é a variação da entropia para este processo irreversível? Trate o gás como sendo ideal.



Exemplo 20-2

A figura mostra dois blocos de cobre iguais de massa $m=1,5$ kg: o bloco E , a uma temperatura $T_{iE}=60^\circ\text{C}$ e o bloco D , a uma temperatura $T_{iD}=20^\circ\text{C}$. Os blocos estão em uma caixa isolada termicamente e estão separados por uma divisória isolante. Quando removemos a divisória os blocos atingem, depois de algum tempo, uma temperatura de equilíbrio $T_f=40^\circ\text{C}$. Qual é a variação líquida da entropia dos sistema dos dois blocos durante este processo irreversível? O calor específico do cobre é 386 J/kg.K.

