

Calor absorvido; gás ideal; expansão isotérmica e reversível:

- a energia das moléculas não varia quando T é cte***
- não existe atração nem repulsão no gás ideal***
- $\Delta U = 0$ $q = -w$ $q_{rev} = nRT \ln(V_f/V_i)$***

$$q_{rev}/T = nR \ln(V_f/V_i)$$

leve o sistema de um estado 1 a um estado 2 por um caminho reversível

$$\Delta S = q_{rev}/T \quad (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

⇓

mudança de entropia do sistema (critério para prever a direção)

em um processo:

- *reversível, a entropia do universo (total) é cte;*
- *irreversível, a entropia do universo (total) aumenta (expansão livre de gás ou resfriamento de um corpo)*

$$q_{\text{rev}}/T \neq q_{\text{irrev}}/T \quad q_{\text{rev}} > q_{\text{irrev}} \text{ (w realizado pelo gás sobre a vizinhança é menor)} \quad \text{então}$$

$\Delta S \geq q/T$ desigualdade de Clausius

sistema isolado, a T cte, $q=0$ e $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$, a entropia de um sistema não pode diminuir (2ª lei da termodinâmica)

numa mudança espontânea a entropia de um sistema isolado aumenta :

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}} \geq 0$$

- sistema isolado: $q_{\text{viz}} = 0$ (ex.:vácuo) → irreversível espontâneo): $\Delta S > 0$
→ reversível (equilíbrio térmico): $\Delta S = 0$

Variação da entropia das vizinhanças Δs_{viz} :

Na transferência infinitesimal de calor para as vizinhanças, dq_{viz} , considerando o volume $V_{\text{viz}} = \text{cte}$ (ou como reservatório grande a P cte, então $dq_{\text{viz}} = \Delta H_{\text{viz}}$) de modo que $\Delta U = q$. U é função de estado e portanto, independe de o processo ser ou não reversível.

$$\Delta s_{\text{viz}} = q_{\text{viz}} / T$$

→ Para expansão reversível de gás ideal:

$$\Delta s_{\text{sist}} = nR \ln(V_2 / V_1) = nR \ln(P_1 / P_2) \quad \text{e}$$

$$\Delta s_{\text{viz}} = q / T, \text{ para as viz, } q = -nRT \ln(V_2 / V_1) \text{ substituindo}$$

$$\Delta s_{\text{viz}} = -nR \ln(V_2 / V_1),$$

$$\Delta s_{\text{total}} = \Delta s_{\text{sist}} + \Delta s_{\text{viz}} = 0 \text{ (reversível)}$$

→ Para o processo irreversível de gás ideal: Δs_{sist} é calculado usando um caminho reversível;

Para a vizinhança, temos que $q = P \Delta V$ e $\Delta s_{\text{viz}} = (P \Delta V) / T$

e $\Delta s_{\text{total}} = \Delta s_{\text{sist}} + \Delta s_{\text{viz}} \geq 0$, a entropia aumenta no processo real

$\Delta S_t > 0$ processo espontâneo

$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$ T cte, gás ideal, na expansão processo reversível

$\Delta S = nR \ln(P_i/P_f)$

$\Delta S = \Delta H/T$ mudança de estado físico:

fusão, vaporização $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ (menos ordem)

solidificação, condensação $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ (maior ordem)

regra de Trouton: $\Delta_{\text{vap}} S \cong 85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Entropia de mistura: T e P cte : $V_1 + V_2 = V_3$

$\Delta S = nR(x_1 \ln 1/x_1 + x_2 \ln 1/x_2)$

$\Delta S = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ $x = \text{fração molar}$

\Rightarrow Variação da entropia com a T

$\Delta S = C_p \ln(T_f/T_i)$ P cte

$\Delta S = C_v \ln(T_f/T_i)$ V cte