

## Entropia e 2ª Lei da Termodinâmica

### Resumo

---

#### Processos Reversíveis e Processos Irreversíveis

Pode-se entender um processo reversível como aquele processo em que é possível realizá-lo de forma inversa, retornando ao estado inicial. Na prática, é possível realizar processos reversíveis de forma bem lenta, quase estáticos, em que ao longo do processo existam diversos estados de equilíbrio. O exemplo clássico de processo reversível é mostrado na Figura 1, em que um gás está confinado num cilindro por um pistão, que contém um punhado de grãos de areia em cima, responsáveis por não permitir que o pistão se desloque e ocorra a expansão do gás. O acréscimo de grãos de areia de forma lenta faz com que o pistão aos poucos desça, comprimindo o gás. Se este processo é realizado lentamente, na prática a temperatura do gás permanece constante. O processo é reversível, porque pode-se realizar o processo inverso, retirando lentamente os grãos de areia de forma que o pistão suba novamente à posição inicial.

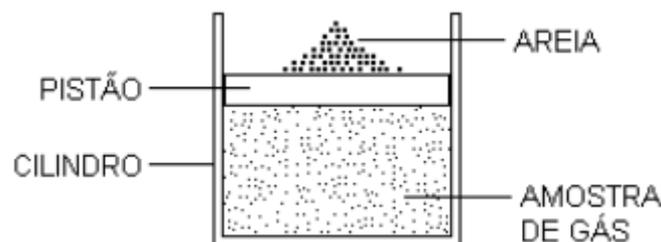


Figura 1: Exemplo de expansão de um gás em um processo reversível, efetuado lentamente

Um processo irreversível é aquele em que não é possível que o sistema volte às configurações iniciais após ocorrer em um sentido. Como exemplo, imagine a expansão livre de um gás, mostrada na Figura 2. Inicialmente um gás se encontra confinado no lado esquerdo de um recipiente, cuja passagem para o lado direito está bloqueada por uma válvula (Figura 2(a)). Nessas condições, o gás se encontra num estado de equilíbrio, com suas moléculas em movimento e colisão entre elas e entre as paredes do recipiente. Quando a válvula é aberta, o gás se expande e ocupa o volume de ambos os lados do recipiente (Figura 2(b)), até atingir um novo estado de equilíbrio.

Sob o ponto de vista da primeira lei da termodinâmica, por conservação de energia é perfeitamente possível que o sistema volte ao estado original, com o gás ocupando somente o lado esquerdo do recipiente. Entretanto, é pouquíssimo provável fisicamente que isto ocorra, sendo assim este um processo irreversível. Diferente de um processo reversível, num processo irreversível não há processos de equilíbrio intermediários entre os estados inicial e final.

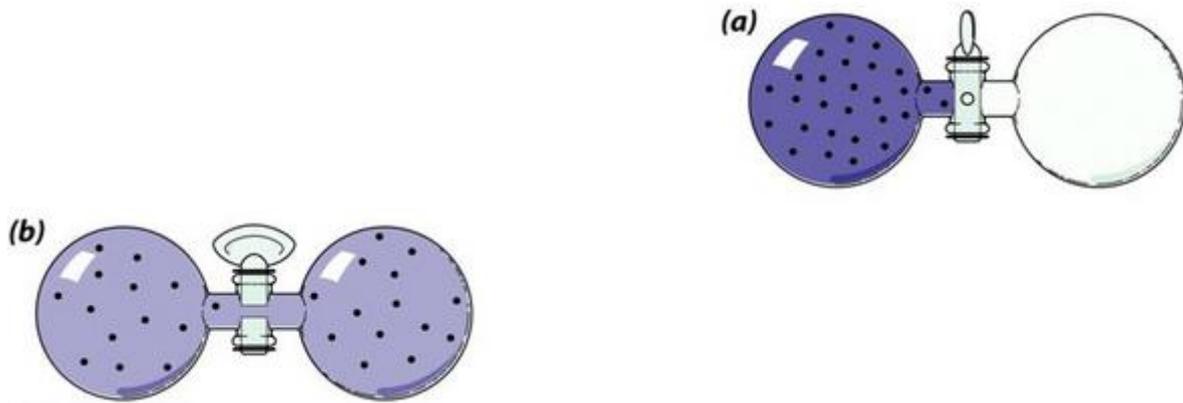


Figura 2(a): Estado inicial do gás, confinado do lado esquerdo do recipiente. 2(b): Expansão livre do gás, após a abertura da válvula

## Entropia

A entropia pode ser entendida como uma grandeza associada ao **grau de desordem de um sistema**. Mas com o que seria o grau de desordem de um sistema termodinâmico?! Sob um ponto de vista microscópico, o grau de desordem reflete e às diferentes configurações que as moléculas do sistema podem possuir para o nível de energia que este se encontra. Assim, a entropia está diretamente relacionada com energia, especificamente as **trocas de energias realizada pelo sistema sob a forma de calor**. Embora a determinação da entropia de um sistema em equilíbrio termodinâmico seja extremamente difícil, é possível determinar a **variação da entropia** quando um sistema passa por uma transformação.

A entropia, igualmente a outras variáveis termodinâmicas como pressão, volume, temperatura e energia interna, é uma **função de estado**. Funções de estado são aquelas propriedades cuja variação pode ser determinada apenas considerando os estados inicial e final, **não importando o caminho (o processos) pelo qual foi realizada a transformação**. Funções de estado são propriedades intrínsecas do sistema.

A definição de entropia para processos reversíveis é dada pela expressão:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

Estando a entropia relacionada com as trocas de calor pelo sistema, pode-se inferir as seguintes relações:

- $\Delta S > 0$ : O sistema recebe calor
- $\Delta S < 0$ : O sistema cede calor
- $\Delta S = 0$ : Não há trocas de calor. Processo adiabático. Transformações adiabáticas também são chamadas de transformações **isentropicas**.

### Transformações Particulares

Cálculo da variação de entropia a partir da expressão (1) em casos com condições específicas.

#### 1. Mudança de estado físico

Processos envolvendo mudanças de estado físico (sólido para o estado líquido, líquido para gasoso, etc) sob pressão constante, ocorrem à temperatura constante e envolvem uma quantidade fixa de calor, chamada calor latente. Assim, a expressão o cálculo para entropia é dado por

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T} \quad (2)$$

Uma vez que a temperatura é constante e  $Q$  é a quantidade total de calor trocada no processo. Esse calor trocado é o produto da massa pelo calor latente, tornando a expressão para a entropia da seguinte forma:

$$\Delta S = \frac{mL}{T} \quad (3)$$

O calor valor do calor latente  $L$  depende do processo de mudança de estado físico (fusão, vaporização, etc).

#### 2. Transformações gasosas

Para transformações envolvendo sistemas na fase gasosa, primeiro representamos a expressão diferencial para a entropia, dada pela relação:

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS \quad (4)$$

a primeira lei da termodinâmica relaciona energia livre, trabalho e calor da seguinte forma

$$dU = dQ - dW \Rightarrow TdS - PdV \quad (5)$$

Uma vez que  $dU = nC_v dT$ , isolando a expressão para  $dS$ :

$$dS = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{PdV}{T}$$

substituindo a pressão, partindo do pressuposto de um gás ideal com relação  $PV = nRT$

$$\Delta S = \int \frac{nC_v dT}{T} + \int \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T}$$

caso o calor específico a volume constante  $C_v$  seja independente da temperatura, este pode sair da integral. obtendo:

$$\Delta S = nC_v \int_{T_o}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_o}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

Cujas integrais possuem solução direta.

$$\Delta S = nC_v \ln \left( \frac{T_f}{T_o} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_o} \right)$$

Dessa forma, é possível calcular a variação da entropia de um sistema que sofre uma transformação de volume e temperaturas iniciais  $V_o, T_o$  para volume de temperaturas finais  $V_f, T_f$

### Entropia e Processos Irreversíveis

Como a entropia é uma função de estado, sua variação só depende dos estados inicial e final. Dessa forma, a variação de entropia para um processo irreversível é a mesma para um processo reversível. O caso da expansão livre do gás citado anteriormente como um processo irreversível é então analisado novamente:

#### Expansão Livre

Nesse processo, como a expansão é livre, o gás não realiza trabalho,  $dW = 0$ . O gás também não troca calor, então  $dQ = 0$ . Assim pela primeira lei é possível concluir que a energia interna não varia ou seja,  $dU = 0$  e por isso a temperatura do estado inicial e final é a mesma. Assim,  $dT = 0$ . Assim, não é possível calcular a entropia diretamente para o processo irreversível, sendo preciso idealizar um processo reversível equivalente, que leve ao mesmo estado final. Como na expansão livre, a temperatura não muda, utiliza-se uma expansão isotérmica reversível, e o cálculo para a variação da entropia torna-se

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int P dV = \frac{1}{T} \int \frac{nRT}{V} dV$$

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

A expressão é necessariamente maior que zero, variação de entropia positiva, pois como o gás se expande, o volume final é maior que o volume inicial. Dessa forma, é possível concluir que a variação da entropia é positiva na expansão livre do gás. A conclusão importante desta análise é que **para processos irreversíveis, a entropia do sistema irá aumentar**

## O princípio do aumento da Entropia

- Entropia do universo : Soma da variação da entropia do sistema e das vizinhanças  
 $dS_{universo} = dS_{sistema} + dS_{vizinhana}$
- Variação da entropia do universo para processo reversíveis:  $\Delta S_{universo} = 0$
- Variação da entropia do universo para processos irreversíveis  $\Delta S_{universo} \geq 0$