

Capítulo 24 – Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

24.1 – Processos unidirecionais

Alguns processos não ocorrem espontaneamente, apesar de não violarem a conservação da energia

Exemplos:

- Todas as moléculas de ar desta sala se concentrarem em um canto da mesma
- Uma haste de metal, com temperatura uniforme, esfriar em uma extremidade e se aquecer na outra
- Um bloco em uma mesa com atrito se esfriar e começar a se mover

Note que todos os processos inversos ocorrem!

Veremos que estes processos não ocorrem porque violam a 2ª Lei da Termodinâmica

A 2a. Lei da Termodinâmica nos diz que existe um sentido para a **seta do tempo**: é por isso que alguns filmes nos parecem absurdos quando passados do futuro para o passado...

Por exemplo: <http://www.youtube.com/watch?v=JAEEsTmwouQ>

Tais processos são chamados de **irreversíveis**. Em processos irreversíveis, a **entropia** sempre aumenta, como veremos a seguir. O sentido do aumento da entropia é aquele da **seta do tempo**.

24.2 – Definição de variação de entropia

Definição - variação de entropia em um processo reversível e infinitesimal:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Unidades S.I.: J/K

Variação de entropia:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (\text{reversível})$$

Se o processo for isotérmico: $\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T}$

A entropia é uma função de estado – vamos ilustrar isso para o caso de um gás ideal:

1a Lei: $dE_{\text{int}} = dQ + dW$ Para um processo reversível, podemos escrever: $dW = -pdV$

Sabemos também que: $dE_{\text{int}} = nC_V dT$ Assim: $dQ = nC_V dT + pdV$

$$dQ = nC_V dT + pdV$$

Lei dos gases: $p = \frac{nRT}{V}$

$$\frac{dQ}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_i^f \frac{dQ}{T} = nC_V \int_i^f \frac{dT}{T} + nR \int_i^f \frac{dV}{V}$$

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

Varição de entropia depende apenas dos estados inicial e final e não do processo (caminho de integração)

Assim, podemos escrever: $\Delta S = S_f - S_i$

Entropia é uma variável de estado!

PROBLEMA RESOLVIDO 24-1.

Um recipiente com isolamento e contendo 1,8 kg de água é colocado sobre uma placa de aquecimento, estando a água e a placa inicialmente a 20°C . A temperatura da placa é elevada muito lentamente até atingir 100°C , quando a água começa a ferver. Qual é a variação de entropia da água durante o processo descrito?

24.3 – Variação de entropia em processos irreversíveis

Por se tratar de um processo irreversível, não podemos integrar diretamente

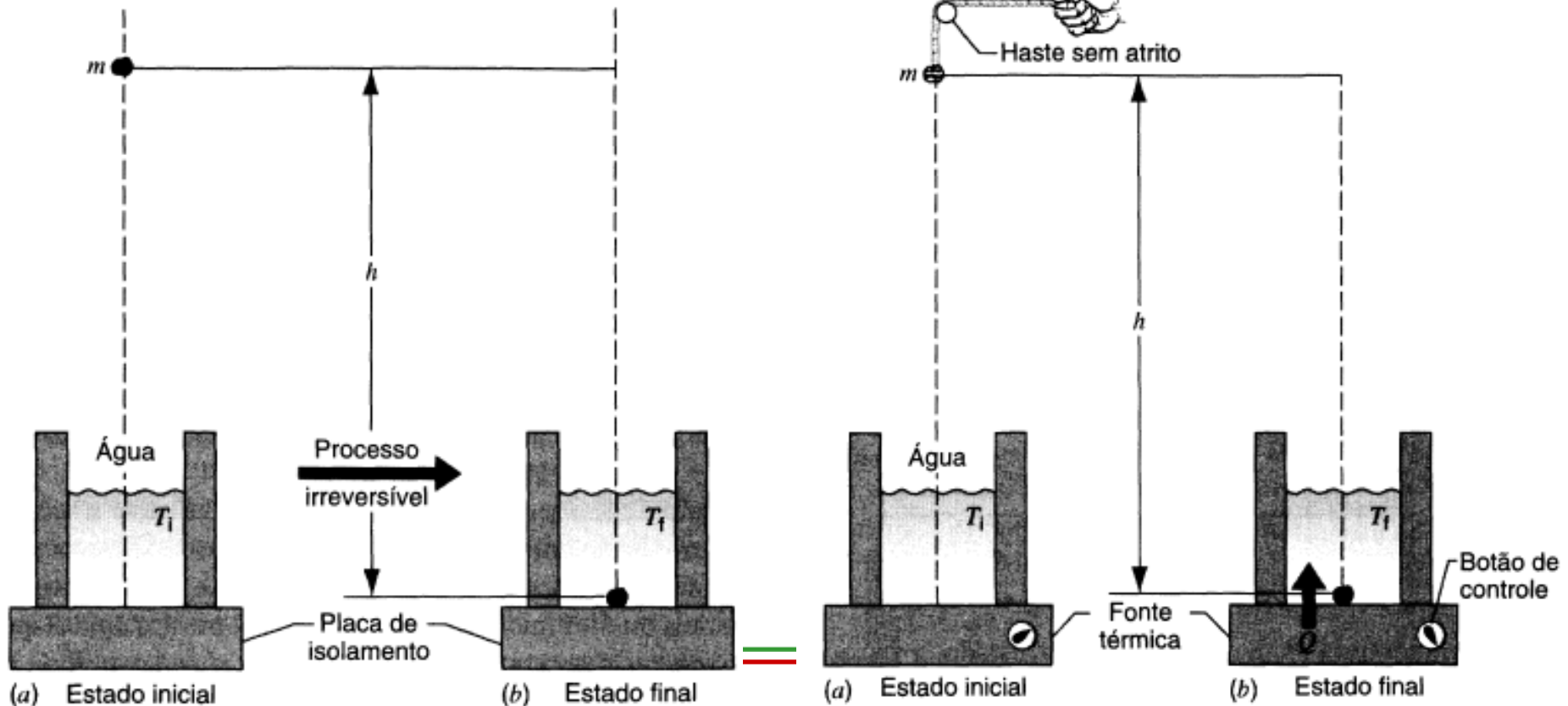
$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Estratégia: Como a entropia é uma variável de estado, basta encontrar um processo reversível que ligue os mesmos estados inicial e final do processo irreversível

Exemplo ilustrativo:

Processo irreversível: Pedra cai e aquece a água

Processo reversível: Pedra é trazida lentamente para a água, que por sua vez é aquecida reversivelmente até a mesma temperatura final



PROBLEMA RESOLVIDO 24-2.

Uma pedra de massa $m_s = 1,5 \text{ kg}$ cai verticalmente de uma altura $h = 2,5 \text{ m}$ em uma tina contendo uma massa $m_w = 4,5 \text{ kg}$ de água, conforme indicado na Fig. 24-1. A temperatura inicial da água e da pedra é de 300 K . (a) Qual é a elevação de temperatura ΔT do sistema *água + pedra*? (b) Qual a variação na entropia ΔS deste sistema? (c) Qual seria a variação na entropia para o processo reverso — isto é, para o sistema ser resfriado, sendo transferida energia do sistema para a pedra na forma cinética, arremessando-a a $2,5 \text{ m}$ no ar? (Isto jamais acontecerá!) O calor específico da água é $c_w = 4190 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ e o do material da pedra é $c_s = 790 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$.

PROBLEMA RESOLVIDO 24-3.

A Fig. 24-3*a* apresenta um copo de papel contendo uma massa $m = 0,57$ kg de água quente e um copo similar contendo uma massa de água fria igual. A temperatura inicial da água quente é $T_{iQ} = 90^\circ\text{C} = 363$ K; e a da água fria é $T_{iF} = 10^\circ\text{C} = 283$ K. Quando o separador (isolamento térmico) entre os dois copos é retirado, como indicado na Fig. 24-3*b*, a água fria e a quente atingem, eventualmente, o equilíbrio térmico a uma temperatura $T_f = 50^\circ\text{C} = 323$ K. Qual é a variação na entropia do sistema para este processo irreversível? O calor específico da água é $c = 4190$ J/kg·K; a capacidade térmica dos copos de papel é desprezível.

PROBLEMA RESOLVIDO 24-4.

Seja $n = 0,55$ mol de um gás ideal à temperatura ambiente ($T = 293$ K) confinado na câmara esquerda do aparato da Fig. 24-5 dotado de isolamento térmico. A câmara direita é esvaziada e as duas câmaras — que têm igual volume — são interligadas por um tubo contendo um registro. Se o registro for aberto, o gás irá deslocar-se rapidamente para preencher a câmara vazia e, eventualmente, estabelecer um estado de equilíbrio térmico, preenchendo as duas câmaras. Qual é a variação de entropia do gás para este processo irreversível?