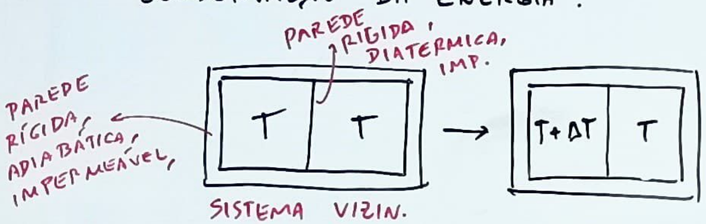
ENTROPIA

* INTRODUÇÃO

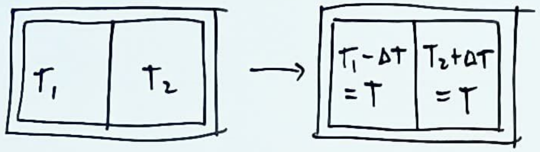
- A 1ª lei é formidável no estabelecimento da relação entre trabalho e calor, em como calculá-los a partir de funções resposta e no impedimento de certos processos: aqueles que violam a conservação da energia.



$$\Delta U = \underset{\neq 0}{\Delta U_s} + \underset{= 0}{\Delta U_v} \neq 0$$

VIOLA A 1ª LEI ⇒ NÃO OCORRE

- Um processo compatível com a 1ª lei seria, por exemplo:

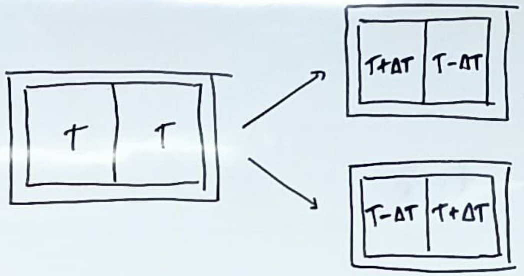


$$\Delta U = \underset{\neq 0}{\Delta U_s} + \underset{\neq 0}{\Delta U_v} = 0$$

$$\Delta U_s = -\Delta U_v$$

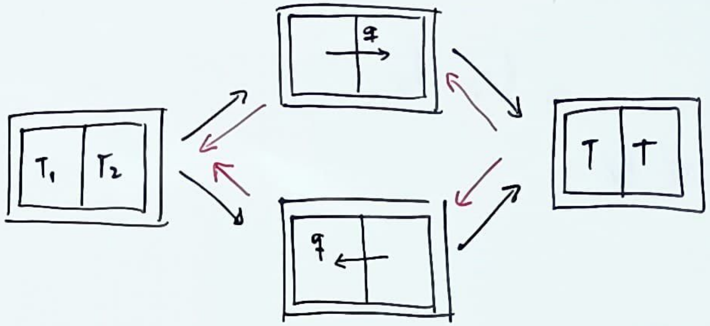
PERMITIDO PELA 1ª LEI → OCORRE?

- Mas a ocorrência desse processo depende de uma informação adicional: se $T_1 > T_2$ ou $T_1 < T_2$. Assumindo que $\Delta T > 0$, o processo é espontâneo se $T_1 > T_2$, mas não se $T_1 < T_2$, embora ambos sejam permitidos pela 1ª lei. Igualmente possível seria a reversão do equilíbrio térmico para um dos dois casos:



POSSÍVEIS PELA 1ª LEI, MAS NÃO OCORREM

- Essas observações experimentais indicam a existência de outra lei que explique a ocorrência de certos processos e não de outros, mesmo que a energia seja conservada. Nesse contexto, a análise de máquinas térmicas (que geram trabalho a partir de ΔT) deu o pontapé inicial para clarificar tais tendências.



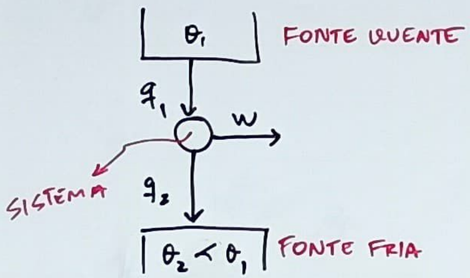
TODOS PERMITIDOS PELA 1ª LEI, MAS APENAS 1 PROCESSO OCORRE: QUENTE $\xrightarrow{q}$ FRIO

$\cancel{q}$ (NÃO OCORRE ESPONTANEAMENTE: DEMANDA ENERGIA)

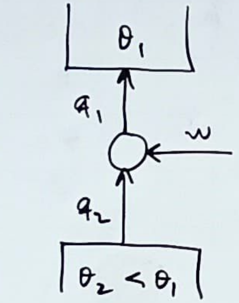
* MÁQUINAS TÉRMICAS

PROCESSOS CÍCLICOS (RETORNAM AO ESTADO INICIAL)

- DOIS TIPOS DE MÁQUINA TÉRMICA SÃO FUNDAMENTAIS:
  - MOTOR TÉRMICO: GERA W A PARTIR DE ΔQ
  - REFRIGERADOR: GERA ΔQ A PARTIR DE W



MOTOR TÉRMICO



REFRIGERADOR

FICA CLARO QUE PARA AMBOS OS CASOS:

$$|q_1| = |q_2| + |W|$$

NO MOTOR TÉRMICO $q_1 > 0$, $q_2 < 0$ E $W < 0$, LOGO:

$$q_1 = -q_2 - W \Rightarrow \underline{-W = q_1 + q_2}$$

NO REFRIGERADOR $q_1 < 0$, $q_2 > 0$ E $W > 0$, LOGO:

$$-q_1 = +q_2 + W \Rightarrow \underline{-W = q_1 + q_2}$$

AS EFICIÊNCIAS DAS REFERIDAS MÁQUINAS SÃO DEFINIDAS

- MOTOR (η): PARCELA DE W GERADO A PARTIR DE q_1
- REFRIGERADOR (η'): PARCELA DE CALOR ADICIONADO (q_2) PARA RETIRAR q_1

$$\boxed{\eta \equiv -\frac{W}{q_1} = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = 1 + \frac{q_2}{q_1}} \qquad \boxed{\eta' \equiv -\frac{q_2}{q_1}}$$

- NÃO É DIFÍCIL NOTAR QUE AS EFICIÊNCIAS ESTÃO RELACIONADAS:

$$\eta = 1 + \frac{q_2}{q_1} = 1 - \eta'$$

- E QUE ESTÃO LIMITADAS A FICAR ENTRE 0 E 1:

$$|q_1| \geq |q_2| \geq 0 \longrightarrow q_1 \geq -q_2 \geq 0 \xrightarrow{\times \frac{1}{q_1}} 1 \geq -\frac{q_2}{q_1} \geq 0$$

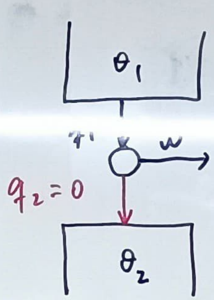
$$\downarrow \times(-1)$$

$$\underline{0 \leq \eta \leq 1} \longleftarrow 0 \leq 1 + \frac{q_2}{q_1} \leq 1 \xleftarrow{+1} -1 \leq \frac{q_2}{q_1} \leq 0$$

- COMO $\eta' = 1 - \eta$:

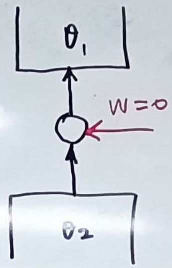
$$0 \leq \eta \leq 1 \longrightarrow 0 \leq 1 - \eta' \leq 1 \xrightarrow{-1} -1 \leq -\eta' \leq 0 \xrightarrow{\times(-1)} \underline{1 \geq \eta' \geq 0}$$

- EMBORA ESSES LIMITES SEJAM FACTÍVEIS NO CONTEXTO DA 1ª LEI (CONSERVAÇÃO DA ENERGIA QUE ENTRA E SAI DO SISTEMA), REPETIDAS VEZES SE VERIFICOU A IMPOSSIBILIDADE / INEXISTÊNCIA DE MÁQUINAS TÉRMICAS COM EFICIÊNCIA DE 100% (MÁQUINAS PERFEITAS), SENDO ESSAS AS PRIMEIRAS FORMAS DE SE ENUNCIAR A 2ª LEI DA TERMODINÂMICA.



MOTOR TÉRMICO PERFEITO:

$q_2 = 0$
LOGO
$\eta = 1$



REFRIGERADOR:

$W=0 \rightarrow q_1 = -q_2$

$\eta' = -\dfrac{q_2}{q_1} = 1$

ENUNCIADO DE KELVIN (K): É IMPOSSÍVEL REALIZAR UM PROCESSO CUJO ÚNICO EFEITO SEJA REMOVER CALOR DE UM RESERVATÓRIO TÉRMICO E PRODUZIR UMA QUANTIDADE EQUIVALENTE DE TRABALHO (OU SEJA, UM MOTOR TÉRMICO PERFEITO NÃO EXISTE: $\eta \neq 1$)

$$0 \leq \eta < 1$$

ENUNCIADO DE CLAUSIUS (C): É IMPOSSÍVEL REALIZAR UM PROCESSO CUJO ÚNICO EFEITO SEJA TRANSFERIR CALOR DE UM CORPO MAIS FRIO PARA UM CORPO MAIS QUENTE (OU SEJA, UM REFRIGERADOR PERFEITO NÃO EXISTE: $\eta' \neq 1$)

$$0 \leq \eta' \leq 1$$

- OS DOIS ENUNCIADOS PROMOVERAM UMA REVOLUÇÃO NO MODO COMO ENTENDEMOS E PREVEMOS A ESPONTANEIDADE DE PROCESSOS. O ENUNCIADO C, POR EXEMPLO, IMPLICA QUE CALOR NÃO PODE FLUIR DE UM CORPO MAIS FRIO PARA UM MAIS QUENTE, A MENOS QUE TRABALHO SEJA FORNECIDO. JÁ O ENUNCIADO K TEM PAPEL RELEVANTE NA DEDUÇÃO DA INEQUAÇÃO DE CLAUSIUS E NA PRÓPRIA DEFINIÇÃO DE ENTROPIA. MAS, NA VERDADE, COMO η ESTÁ RELACIONADO A η', OS ENUNCIADOS K E C IMPLICAM UM AO OUTRO, SENDO MANIFESTAÇÕES DE UM MESMO PRINCÍPIO. [PROVA]

* CICLOS DE CARNOT

- MAS A INEXISTÊNCIA DE MÁQUINAS TÉRMICAS PERFEITAS NÃO IMPEDE A EXISTÊNCIA DE UMA MÁQUINA COM EFICIÊNCIA MÁXIMA. DE FATO, SADI CARNOT DEMONSTROU QUE:

1. A MÁXIMA EFICIÊNCIA DE UM MOTOR TÉRMICO É ALCANÇADA QUANDO TODOS OS PROCESSOS SÃO REVERSÍVEIS (MÁQUINA DE CARNOT): [PROVA]

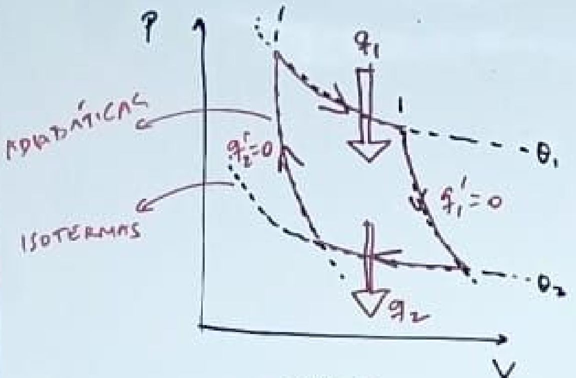
$$\boxed{\eta_{máx} = \eta_{rev}, \quad \eta_{irr} < \eta_{rev}, \quad \eta \leq \eta_{rev}}$$

2. A EFICIÊNCIA DE TAL MÁQUINA INDEPENDE DAS SUBSTÂNCIAS E PROCESSOS USADOS: TODAS AS MÁQUINAS DE CARNOT TÊM A MESMA EFICIÊNCIA SE OPERADAS ENTRE AS MESMAS TEMPERATURAS θ_1 E θ_2: [PROVA]

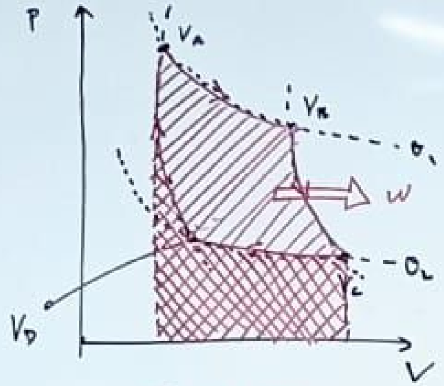
$$\boxed{\eta_{rev} = f(\theta_1, \theta_2)}$$

- CARNOT AINDA PROPÔS UM MOTOR QUE OPERASSE APENAS COM ETAPAS REVERSÍVEIS EM UM SISTEMA BEM CONHECIDO NA ÉPOCA: GASES IDEAIS (CICLO DE CARNOT). ELE ATUA CONDUZINDO O GÁS POR ISOTERMAS E ADIABÁTICAS, RETORNANDO-O AO ESTADO INICIAL, MAS TENDO USADO O FLUXO DE CALOR PARA PRODUZIR UM TRABALHO LÍQUIDO. COMO TODOS OS MOTORES REVERSÍVEIS, ESSE CICLO POSSUI A MAIOR EFICIÊNCIA POSSÍVEL PARA MÁQUINAS TÉRMICAS, SENDO ESSA UMA FUNÇÃO DE θ_1 E θ_2, MAS QUE LOGICAMENTE DEPENDIA DAS ESCALAS DE TEMPERATURA UTILIZADAS.

ENTROPIA



CALOR



TRABALHO

• LORD KELVIN PERCEBEU QUE COMO A MÁQUINA DE CARNOT É UNIVERSAL PARA AS MESMAS TEMPERATURAS, A PRÓPRIA TEMPERATURA PODE SER FORMULADA DE MANEIRA UNIVERSAL. TAL TEMPERATURA τ É UMA FUNÇÃO F DE θ, E ESTÁ RELACIONADA À EFICIÊNCIA DO MOTOR TÉRMICO POR: [PROVA)

$$\boxed{\eta_{rev} = 1 - \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)} = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}}$$

• ASSIM, INDEPENDENTE DA ESCALA DA TEMPERATURA EMPÍRICA, A RAZÃO $F(\theta_2)/F(\theta_1)$ É SEMPRE IGUAL À RAZÃO ENTRE AS DUAS TEMPERATURAS UNIVERSAIS. DEFININDO UMA (COMO A DO PONTO TRIPLO DA ÁGUA) TEMOS ACESSO À OUTRA.

• INDO MAIS ALÉM, KELVIN USOU O CICLO DE CARNOT PARA MOSTRAR QUE A TEMPERATURA ABSOLUTA DE TERMÔMETROS À GÁS, T, EQUIVALE À TEMPERATURA UNIVERSAL: [prova]

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \tau = T$$

• PODEMOS RESUMIR ESSAS INFORMAÇÕES:

$$0 \le \eta \le \underbrace{\eta_{rev}}_{=\,1 - \frac{T_2}{T_1}\ (T_2 < T_1)} < 1$$

* EXISTÊNCIA DA ENTROPIA

• PELA RELAÇÃO ENTRE η_{rev}, q_2^{rev}/q_1^{rev} E T_2/T_1, RUDOLF CLAUSIUS FOI O PRIMEIRO A PERCEBER QUE EMBORA q FOSSE UMA FUNÇÃO DO CAMINHO (DO PROCESSO), A RAZÃO q^{rev}/T ERA UMA FUNÇÃO DE ESTADO QUE BATIZOU DE ENTROPIA. PELA OBSERVAÇÃO DO CICLO DE CARNOT:

$$\eta_{rev} = 1 + \frac{q_2^{rev}}{q_1^{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{q_2^{rev}}{q_1^{rev}} = -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{q_2^{rev}}{T_2} = -\frac{q_1^{rev}}{T_1}$$

$$\Rightarrow \frac{q_2^{rev}}{T_2} + \frac{q_1^{rev}}{T_1} = 0 \xrightarrow[q_1'=0,\; q_2'=0]{\text{PROCESSOS ADIABÁTICOS}} \frac{q_1^{rev}}{T_1} + \frac{q_1'}{T_1} + \frac{q_2^{rev}}{T_2} + \frac{q_2'}{T_2} = \oint \frac{\delta q}{T} = 0$$

LOGO $dS = \delta q/T$ É UMA FUNÇÃO DE ESTADO: $\oint dS = 0$

NOTE QUE A ENTROPIA É DEFINIDA APENAS PARA PROCESSOS REVERSÍVEIS. PARA OBTER A VARIAÇÃO DA ENTROPIA PARA UM PROCESSO QUALQUER, NÃO NECESSARIAMENTE CÍCLICO, USA-SE O TEOREMA DE CLAUSIUS. ESSE TEOREMA DEPENDE DE OUTRO RESULTADO, CHAMADO INEQUAÇÃO DE CLAUSIUS. UMA DEMONSTRAÇÃO SIMPLES DESSA RELAÇÃO PODE SER FEITA A PARTIR DO RESULTADO QUE OBTIVEMOS ANTES PARA UM CICLO DE DOIS PONTOS EM QUE UM GÁS IDEAL É COMPRIMIDO E EXPANDIDO IRREVERSIVELMENTE OU REVERSIVELMENTE:

$$\oint \delta w_{irr} > \oint \delta w_{rev}$$

PELA APLICAÇÃO DA 1ª LEI A UM PROCESSO CÍCLICO:

$$\oint dU = 0 \rightarrow \oint \delta w + \oint \delta q \Rightarrow \oint \delta w = -\oint \delta q$$

PORTANTO:

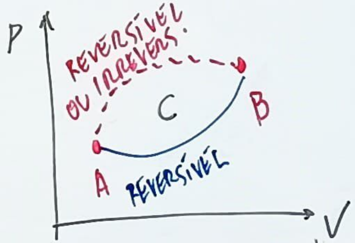
$$\oint \delta w_{irr} > \oint \delta w_{rev} \Rightarrow -\oint \delta q_{irr} > -\oint \delta q_{rev} \Rightarrow \oint \delta q_{irr} < \oint \delta q_{rev}$$

$$\times \frac{1}{T}: \quad \oint \frac{\delta q_{irr}}{T} < \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = \oint dS = 0 \rightarrow \oint \frac{\delta q_{irr}}{T} < 0$$

O TEOREMA DE CLAUSIUS PODE TAMBÉM SER EXPRESSO DE MODO A INCLUIR PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS EM UMA ÚNICA EQUAÇÃO:

$$\boxed{\frac{\delta q}{T} \le 0} \begin{cases} \oint \frac{\delta q_{irr}}{T} < 0 \\ \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \end{cases}$$

PODEMOS PASSAR DA ENTROPIA DE PROCESSOS CÍCLICOS (JÁ DEDUZIDA) PARA ENTROPIA DE PROCESSOS EM GERAL SE CONSIDERARMOS O PROCESSO CÍCLICO A SEGUIR:



$$\oint_C \frac{\delta q}{T} = \int_A^B \frac{\delta q}{T} + \int_B^A \frac{\delta q_{rev}}{T} \underbrace{\le 0}_{\text{TEOREMA DE CLAUSIUS}}$$

$$\int_A^B \frac{\delta q}{T} \le -\int_B^A \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T} = \Delta S_{(A \rightarrow B)}$$

INEQUAÇÃO DE CLAUSIUS PODE ENTÃO SER DEDUZIDA:

$$\boxed{\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta q}{T}} \quad \xrightarrow{REV} \quad \Delta S = \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$\xrightarrow{IRR} \quad \Delta S > \int_A^B \frac{\delta q_{irr}}{T} = \frac{q_{irr}}{T}$$

ESSE RESULTADO SE APLICA A SISTEMAS ISOLADOS OU FECHADOS. SE LIDAMOS COM O SISTEMA ISOLADO, NÃO HÁ TROCA DE CALOR COM A VIZINHANÇA, LOGO $\delta q = 0$ E PORTANTO:

$$\boxed{\Delta S \geq 0}$$

ESSA OBSERVAÇÃO LEVA AO TERCEIRO ENUNCIADO DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA:

ENUNCIADO S: A ENTROPIA DE UM SISTEMA ISOLADO SUJEITO A UM PROCESSO TERMODINÂMICO SEMPRE CRESCE (PROCESSOS IRREVERSÍVEIS) OU PERMANECE CONSTANTE (PROCESSOS REVERSÍVEIS): $\Delta S \geq 0$

ASSUMINDO QUE O UNIVERSO É UM SISTEMA ISOLADO, CLAUSIUS FAMOSAMENTE ANUNCIOU SOBRE AS 1ª E 2ª LEIS:

"A ENERGIA DO UNIVERSO É CONSTANTE. A ENTROPIA DO UNIVERSO SE DIRECIONA A UM MÁXIMO"

* A ENTROPIA DE SISTEMAS ISOLADOS, FECHADOS E ABERTOS

- VIMOS, PELA INEQUAÇÃO DE CLAUSIUS, QUE:

EM SISTEMAS ISOLADOS: $dS \geq 0$

EM SISTEMAS FECHADOS: $dS \geq \frac{\delta q}{T}$

- OU SEJA, PARA SISTEMAS FECHADOS, A VARIAÇÃO DA ENTROPIA EM PROCESSOS IRREVERSÍVEIS É MAIOR QUE $\delta q/T$. ESSA ENTROPIA ADICIONAL, CHAMADA DE ENTROPIA INTERNA, É DEFINIDA COMO:

$$d_iS \equiv dS - \frac{\delta q}{T} \geq 0$$

- PORTANTO, ENQUANTO A ENTROPIA INTERNA AUMENTA OU É CONSTANTE EM UM PROCESSO QUE OCORRE NO SISTEMA (SEPARADO POR ALGUM TIPO DE PAREDE DA VIZINHANÇA), A ENTROPIA RELATIVA À TROCA DE ENERGIA OU MATÉRIA, d_eS, PODE SER POSITIVA, NEGATIVA OU NULA, A DEPENDER DO SENTIDO DO FLUXO DO CALOR (SIST. $\rightarrow$ VIZ., $\delta q < 0$, LOGO $d_eS < 0$; OU VIZ. $\rightarrow$ SIS., $\delta q > 0$, LOGO $d_eS > 0$).
- EM SISTEMAS ISOLADOS (PAREDES ADIABÁTICAS, RÍGIDAS E IMPERMEÁVEIS) $\delta q = 0$, LOGO:

$$dS = d_iS + d_eS \geq 0 \qquad d_iS \geq 0 \qquad d_eS = 0$$

- EM SISTEMAS FECHADOS (PAREDES DIATÉRMICAS, RÍGIDAS E IMPERMEÁVEIS), $d_eS = \delta q/T$, LOGO

$$dS = d_iS + d_eS \geq 0 \qquad d_iS \geq 0 \qquad d_eS = \frac{\delta q}{T}$$

[illegible] TEMOS ALGUMAS OBSERVAÇÕES RELEVANTES:

1) PELA PRIMEIRA LEI $dU = \delta q + \delta w$ E, SE CONSIDERARMOS APENAS TRABALHO DE EXPANSÃO/COMPRESSÃO, $\delta w = -pdV$, LOGO $\delta q = dU + pdV$, OU

$$d_eS = \frac{\delta q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \leftarrow$$ RELAÇÃO ENTRE ENTROPIA DE TROCA E ENERGIA INTERNA

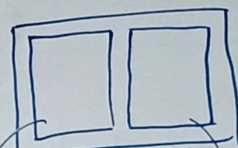
2) NESSAS CONDIÇÕES TAMBÉM PODEMOS DEDUZIR UMA RELAÇÃO MUITO IMPORTANTE NA TERMODINÂMICA:

$$dU = \delta q + \delta w = TdS - pdV$$

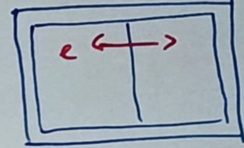
3) ENQUANTO A 1ª LEI ESTABELECE QUE O CALOR É A FORMA DE ENERGIA TROCADA ENTRE SISTEMA E VIZINHANÇA QUE ALTERA A ENERGIA INTERNA DE FORMA ALTERNATIVA AO TRABALHO, $\delta q = dU - \delta w$, A ENTROPIA CRIADA DEVIDO A PROCESSOS IRREVERSÍVEIS É A DIFERENÇA ENTRE A VARIAÇÃO TOTAL DA ENTROPIA E SUA MUDANÇA DEVIDO À TRANSFERÊNCIA DE CALOR

$$d_iS = dS - \int \frac{\delta q}{T}$$

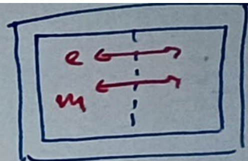
- PARA ENTENDERMOS COMO ESTENDER A 2ª LEI PARA SISTEMAS ABERTOS, É ÚTIL PENSARMOS, COMO NO INÍCIO, EM POSSÍVEIS TROCAS DE ENERGIA/MATÉRIA ENTRE SISTEMA E VIZINHANÇA.



SISTEMA ISOLADO

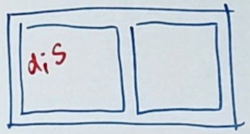


SISTEMA FECHADO



SISTEMA ABERTO

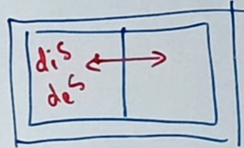
- AGORA PODEMOS EXPRESSAR ESSES PROCESSOS EM TERMOS DA ENTROPIA TOTAL (CUJA VARIAÇÃO É ΔS), DA ENTROPIA INTERNA DO SISTEMA (DEVIDO À PROCESSOS IRREVERSÍVEIS, d_iS), A DEVIDO À TROCA DE ENERGIA ENTRE SIS. E VIZ. (d_eS) E A RESULTANTE DA TROCA DE MASSA/MATÉRIA ENTRE ELES (d_mS):



$d_iS \geq 0$

$d_eS = 0$

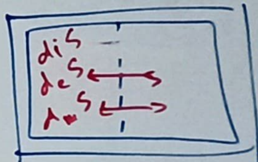
$dS = d_iS \geq 0$



$d_iS \geq 0$

$d_eS = \frac{\delta q}{T}$

$dS = d_iS + d_eS = d_iS + \frac{\delta q}{T} \geq 0$



$d_iS \geq 0$

$d_eS = \frac{\delta q}{T}$

$dS = d_iS + d_eS + d_mS = d_iS + \frac{\delta q}{T} + d_mS \geq 0$

FORMA MAIS PRECISA APRESENTADA DEPOIS

- ENTÃO A FORMA MAIS GERAL, PARA TODOS OS TIPOS DE SISTEMA, É

$$dS = d_iS + d_eS + d_mS \geq 0$$

$$d_iS \geq 0$$