

Podemos reformular a segunda lei da Termodinâmica em termos desta nova variável de estado, a entropia. Para isso, vamos considerar um processo cíclico geral, não necessariamente reversível. Para um processo qualquer entre A e B, reversível ou não, seguido de outro, reversível, que retorna à A, pela desigualdade de Clausius:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_R}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq - \int_B^A \frac{\delta Q_R}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = S_B - S_A$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A. \quad (63)$$

Em particular, se o sistema for isolado, não há trocas de calor, e a integral do lado esquerdo, que envolve o calor trocado no processo, é nula. Se o processo for irreversível, a Eq. (63) fica:

$$0 < S_B - S_A \implies S_B > S_A \quad (64)$$

e se for reversível,

$$S_B = S_A. \quad (65)$$

Assim, podemos enunciar a **Segunda Lei da Termodinâmica** em termos de uma função de estado, a entropia, sem referência a processos ou tecnologias particulares:

Em qualquer processo, a variação de entropia de um sistema isolado é positiva (processo irreversível) ou nula (processo reversível).

Em um ciclo, a variação de entropia do sistema é nula. Mas pode haver alguma mudança no valor da entropia do universo (sistema e sua vizinhança) quando o processo é irreversível. Neste caso, há produção de entropia, cuja origem é devida à variação da entropia da vizinhança.

Degradação de energia

Quando o processo é irreversível, menos trabalho é realizado e a variação de entropia associada ao processo quantifica esta energia desperdiçada. Para uma máquina operando ciclicamente entre dois reservatórios, não há variação na entropia do fluido operante, mas para a vizinhança (os reservatórios, cujas temperaturas são $T_q > T_f$):

$$\Delta S = -\frac{|Q_q|}{T_q} + \frac{|Q_f|}{T_f}.$$

O trabalho realizado, pela primeira lei, é:

$$\begin{aligned} W &= |Q_q| - |Q_f| \\ &= |Q_q| - \left(\Delta S + \frac{|Q_q|}{T_q} \right) T_f \\ &= |Q_q| \left(1 - \frac{T_f}{T_q} \right) - T_f \Delta S \\ &= |Q_q| \eta - T_f \Delta S \\ &= W_R - T_f \Delta S. \end{aligned}$$

Quanto menor for a produção de entropia no processo (ΔS), mais trabalho é obtido, o máximo ocorrendo quando ΔS for mínimo, no caso, $\Delta S = 0$ pois a Segunda Lei impede que seja negativo. Assim, quando a variação de entropia de todo o sistema for nula (processo reversível), o trabalho será máximo e a eficiência é a de uma máquina de Carnot⁹⁶, $\eta = 1 - T_f/T_q$. Assim, $W \leq W_R$, ou seja, sempre menor do que o de uma máquina reversível, e a quantidade de energia desperdiçada é $T_f \Delta S$. Isto é, o aumento de entropia do universo no processo irreversível reflete uma **degradação da energia**.

Um exemplo simples é o caso de dois corpos em contato. Se há uma diferença de temperatura entre eles, haverá um fluxo de calor até o estado de equilíbrio com temperaturas iguais. É possível, em princípio, aproveitar este fluxo e realizar trabalho. Já no estado final, embora a energia total do sistema seja a mesma, não é mais possível realizar trabalho e o sistema está termicamente morto.

Volume do espaço de fase

Como conciliar a irreversibilidade da segunda lei da termodinâmica com as leis básicas da física (a mecânica em particular) que são reversíveis? Por que a entropia nunca diminui? Por exemplo, na expansão livre, por que as partículas não voltam para a metade inicial da caixa? Isto é possível, em princípio, mas extremamente improvável. As configurações em que as moléculas estão uniformemente distribuídas em todo o volume do recipiente são enormemente mais prováveis do que aquelas em que ele se concentra inteiramente numa das metades, como ilustraremos com um caso simplificado. Como cada microestado tem a mesma probabilidade, o macroestado mais provável de um sistema é aquele associado ao maior número possível de microestados.

Há um paralelo entre a evolução do macroestado de um sistema no sentido da probabilidade crescente e o princípio de aumento da entropia, o que nos leva a inferir que a entropia deve ser uma medida da probabilidade termodinâmica.

Se associarmos um **peso estatístico** Ω a um macroestado, definido como o número de microestados compatíveis com esse macroestado, a entropia S deve ser portanto uma função crescente de Ω . Sabemos também que a entropia é uma função

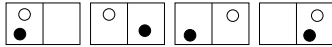
⁹⁶Note que aqui obtivemos $\eta = 1 - T_f/T_q$ sem fazer referência ao ciclo de Carnot.

aditiva, isto é, se combinarmos dois sistemas cujas entropias são, respectivamente, S_1 e S_2 , a entropia total é $S_1 + S_2$. O estado de equilíbrio macroscópico de cada um desses sistemas está associado a um certo número de estados microscópicos, Ω_i . Ao combinarmos os dois, as combinações de estados microscópicos são $\Omega_1\Omega_2$. Para garantir a aditividade, a função que mantém esta propriedade é o logaritmo:

$$S \sim \ln \Omega. \quad (66)$$

Por exemplo, na expansão livre, ao permitir que o sistema ocupe a segunda cavidade (eliminando, portanto, um vínculo), o número de estados microscópicos associados às duas cavidades ocupadas é tão maior do que o correspondente para uma única câmara que o sistema nunca mais volta a ocupar este último estado. A entropia aumenta porque, estatisticamente, a probabilidade de retorno é nula na prática.

Exemplo 42: Vamos começar com um gás de 2 partículas idênticas ($n = 2$), que podem estar ou na metade esquerda ou na metade direita do recipiente. As possibilidades são:



e as respectivas probabilidades:

1	2	n_E	n_D	# de estados	probabilidade
E	E	2	0	1	1/4
E	D	1	1	2	1/2
D	E	1	1	2	1/2
D	D	0	2	1	1/4

Para⁹⁷ $n = 4$:

1	2	3	4	n_E	n_D	# estados	probab.
E	E	E	E	4	0	$\binom{4}{0} = 1$	$(\frac{1}{2})^4 = \frac{1}{16}$
D	E	E	E	3	1	$\binom{4}{1} = 4$	$\binom{4}{1} (\frac{1}{2})^4 = \frac{1}{4}$
E	D	E	E				
E	E	D	E				
E	E	E	D				
D	D	E	E	2	2	$\binom{4}{2} = 6$	$\binom{4}{2} (\frac{1}{2})^4 = \frac{3}{8}$
D	E	D	E				
D	E	E	D				
E	D	D	E				
E	D	E	D				
E	E	D	D				
D	D	D	E	1	3	$\binom{4}{3} = 4$	$\binom{4}{3} (\frac{1}{2})^4 = \frac{1}{4}$
D	D	E	D				
D	E	D	D				
E	D	D	D				
D	D	D	D	0	4	$\binom{4}{4} = 1$	$(\frac{1}{2})^4 = \frac{1}{16}$

Na tabela, a soma do número de estados é $1+4+6+4+1 = 16 = 2^4$. No caso geral, o número de configurações é 2^n , e a probabilidade de cada configuração é

$$\frac{1}{\#\text{estados}} = \frac{1}{2^n}.$$

Na tabela acima, a soma das probabilidades é

$$\frac{1}{16} + \frac{1}{4} + \frac{3}{8} + \frac{1}{4} + \frac{1}{16} = 1.$$

Para um dado par (n_E, n_D) , o número de configurações é

$$\binom{n}{n_E} = \binom{n}{n_D}$$

onde $n_E + n_D = n$. Assim, a probabilidade de (n_E, n_D) é

$$P(n_E, n_D) = \binom{n}{n_E} \frac{1}{2^n}.$$

A probabilidade das moléculas se concentrarem em um lado, o que é um estado altamente ordenado, é

$$P(n, 0) = \frac{1}{2^n}.$$

O que caracteriza o estado do gás é o par (n_E, n_D) : **macroestado**. A cada macroestado estão associados diversos **microestados** diferentes. No microestado especificamos quais moléculas estão em cada lado.

Como cada microestado tem a mesma probabilidade, o macroestado mais provável de um sistema é aquele que pode ser realizado pelo maior número possível de microestados diferentes.

Se n for grande, a distribuição terá um máximo extremamente concentrado em torno do macroestado mais provável. Além disso, a largura da distribuição (binomial) decresce com $1/\sqrt{n}$.

O estado com a distribuição uniforme corresponde ao máximo de desordem, no sentido de ter o maior número possível de realizações microscópicas distintas.

⁹⁷Estamos usando a seguinte notação:

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$