

Física do calor

F.S. Navarra

navarra@if.usp.br

edisciplinas.if.usp.br

Segunda Lei da Termodinâmica e reversibilidade

A 2ª Lei formulada em termos da entropia só estabelece que a entropia do sistema e do ambiente (Universo) nunca pode diminuir quando o sistema efectua um processo. Portanto, a entropia total pode aumentar ou manter-se.

A entropia total mantém-se constante se o processo for reversível e aumenta se o processo for irreversível.

Entropia, desordem, probabilidade e configuração

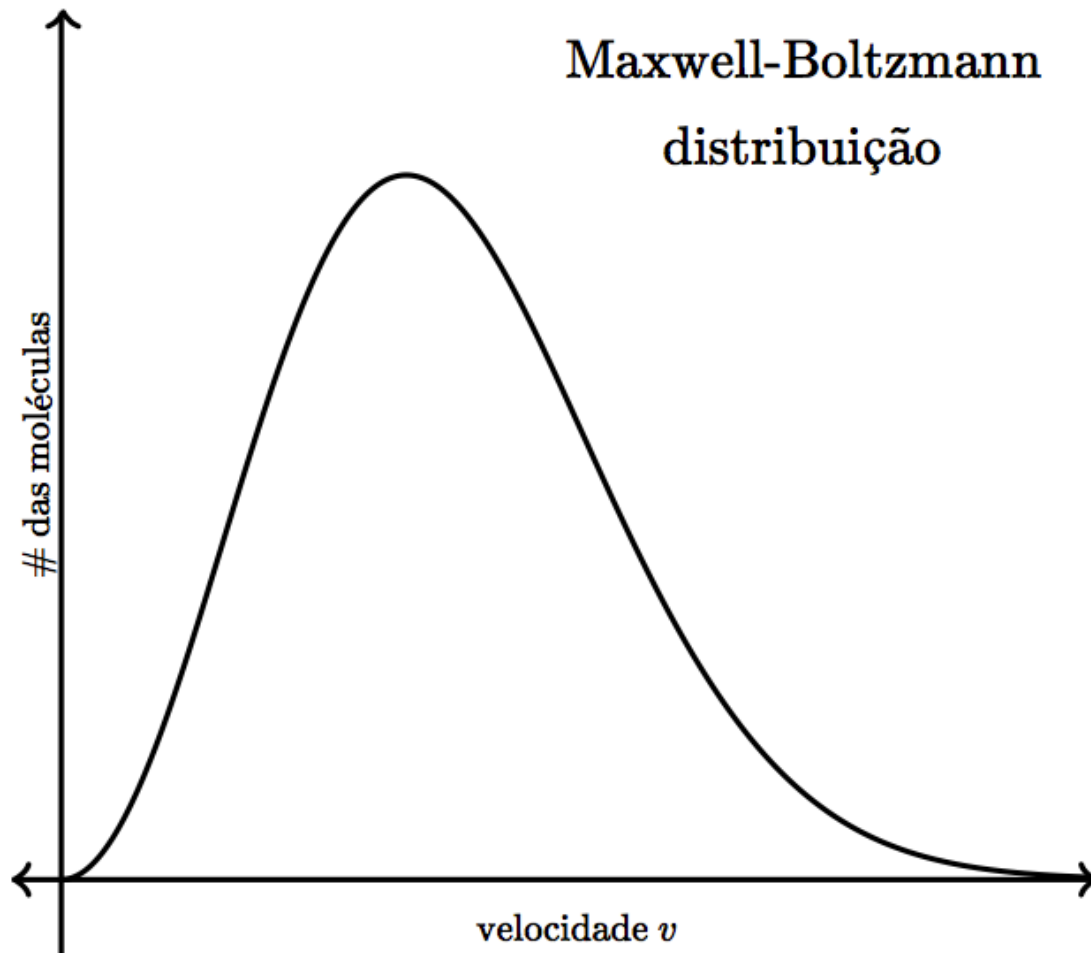
A **entropia** pode ser interpretada **microscopicamente** em termos da **desordem** do sistema.

Quando se fornece calor a uma substância, a **aleatoriedade** dos movimentos moleculares aumenta (a **entropia** dum gás **aumenta** durante uma expansão livre devido ao **aumento da aleatoriedade** da posição das moléculas do gás).

A tendência de todos os processos naturais é atingir um estado de maior desordem (**todos os processos naturais são irreversíveis**). No limite, a **entropia do Universo tenderia para um valor máximo**.

Para este valor, o **Universo** estaria num estado de equilíbrio, com densidade e temperatura uniformes. Neste estado, todos os **processos físicos (e químicos e biológicos ...)** acabariam, dado que um estado de **desordem total** implica que não existe calor disponível para realizar trabalho \Rightarrow morte térmica do Universo ...

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right]$$



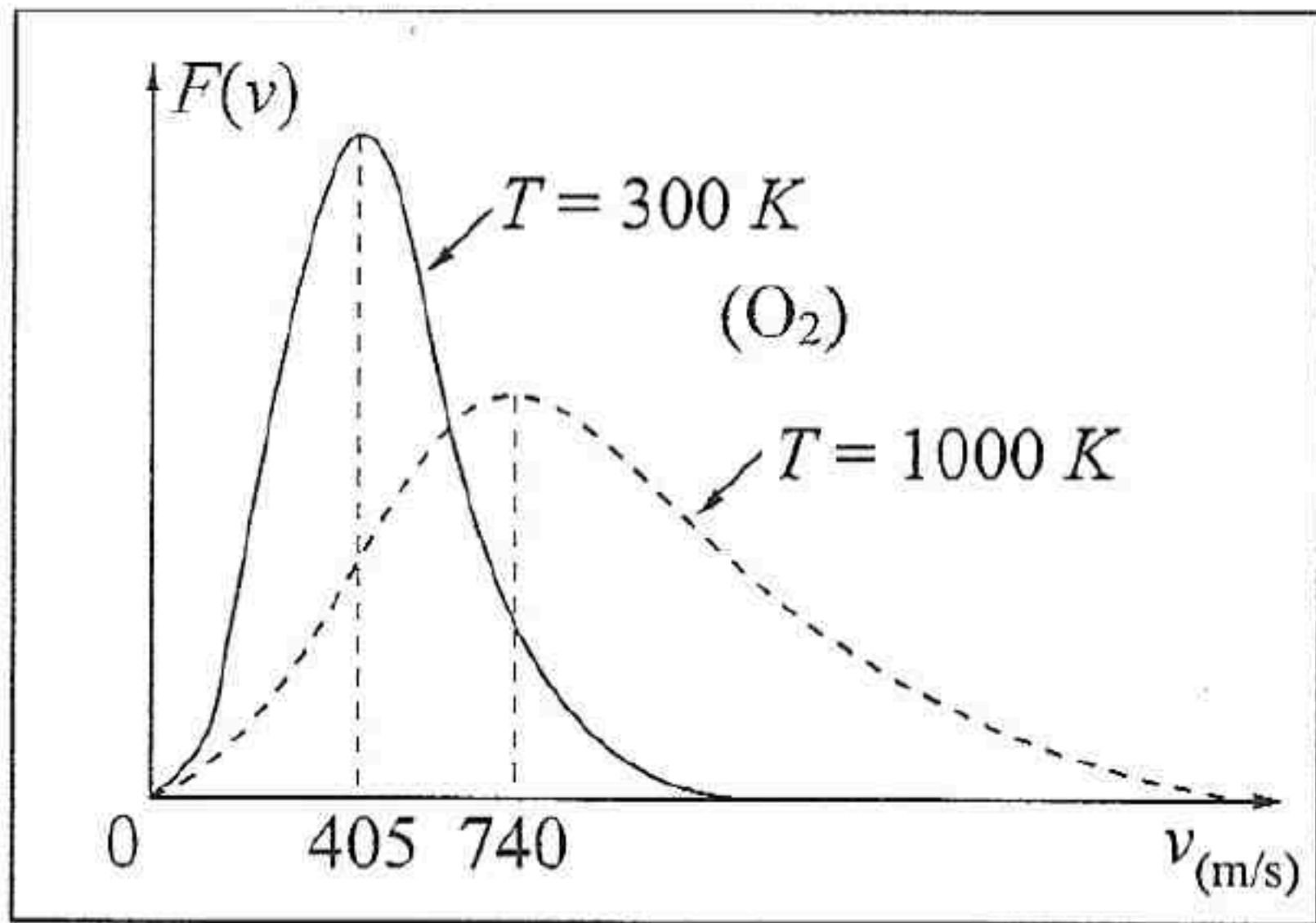
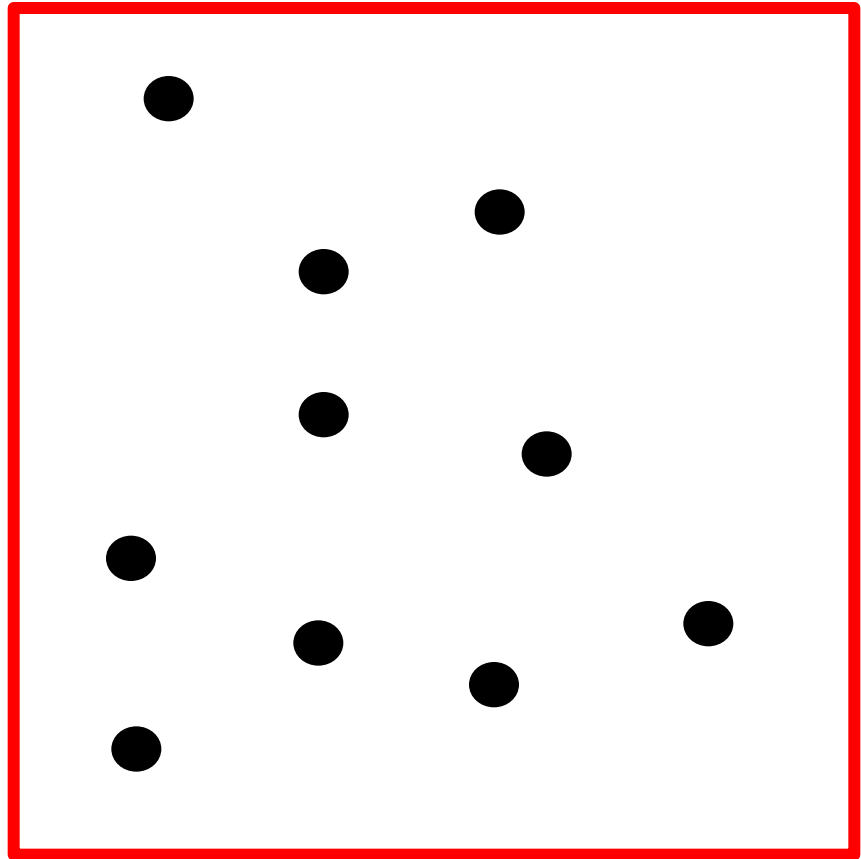
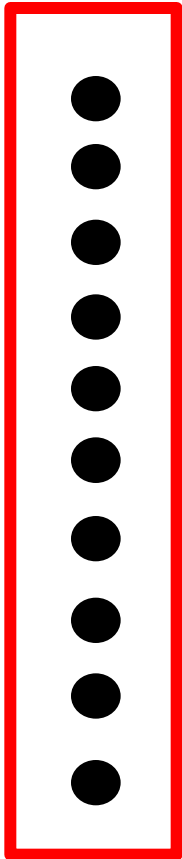
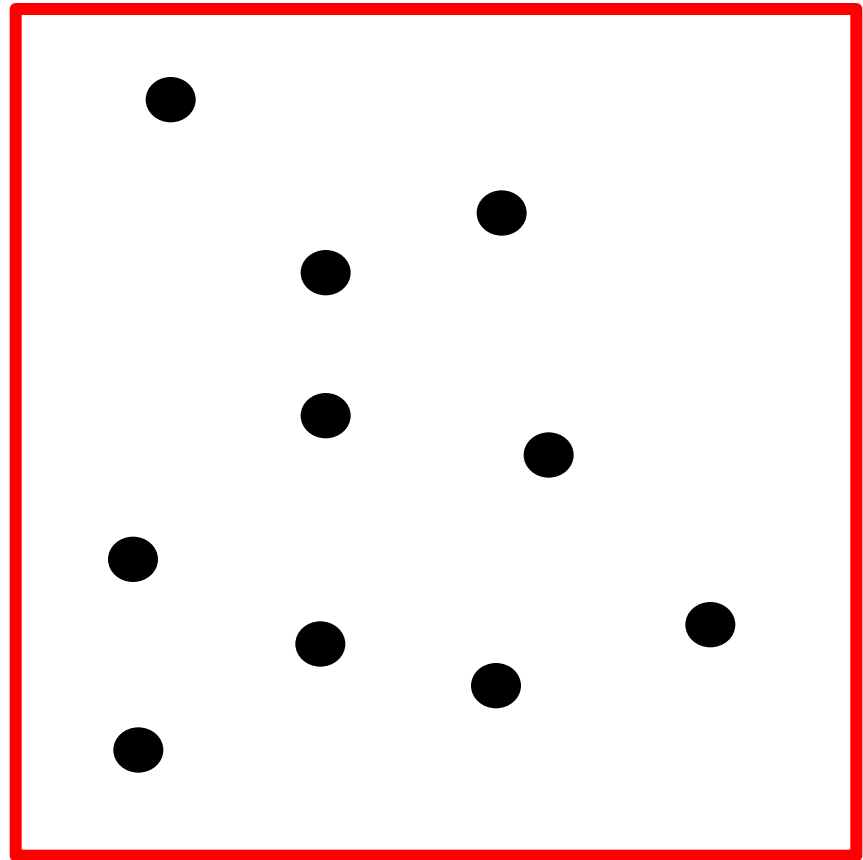
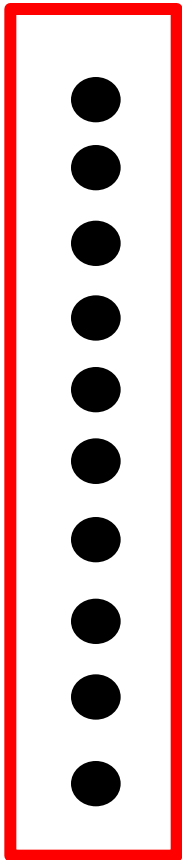


Figura 12.8 — Efeito do aumento da temperatura

Quem tem mais entropia ?

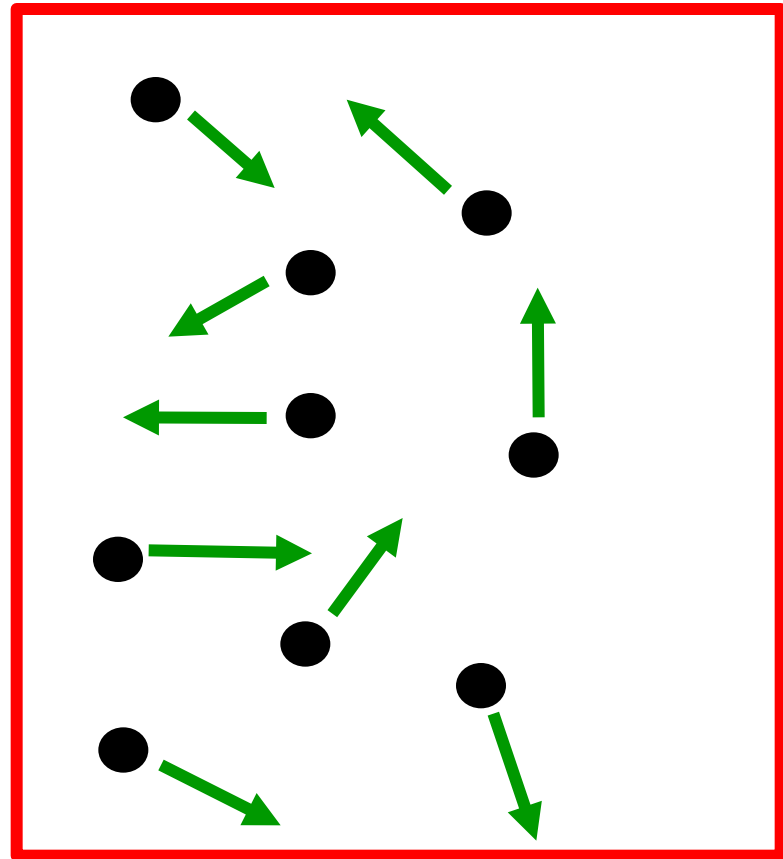
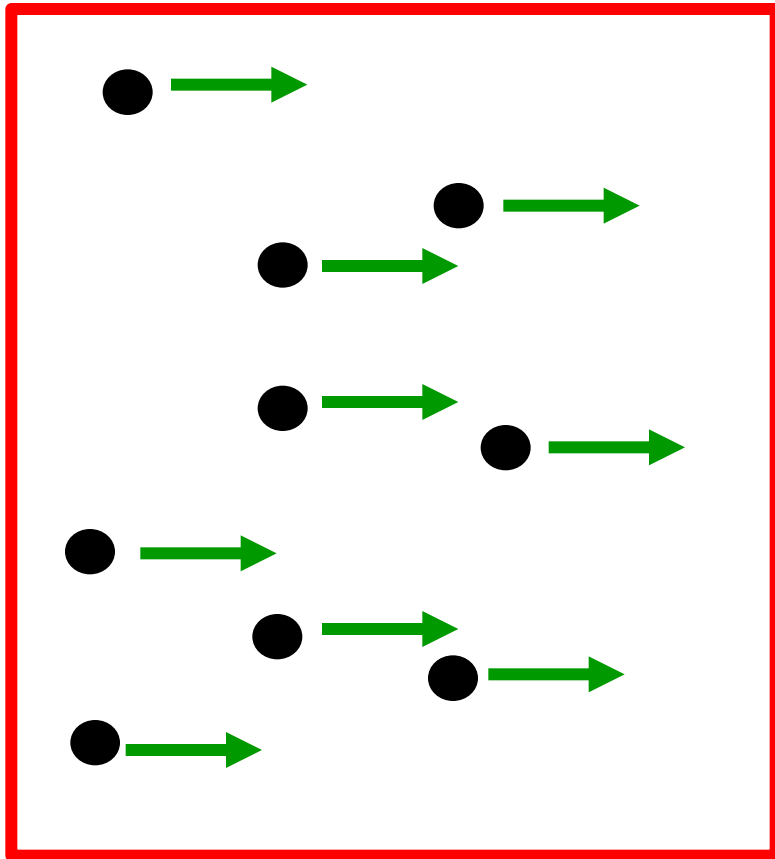


Quem tem mais entropia ?

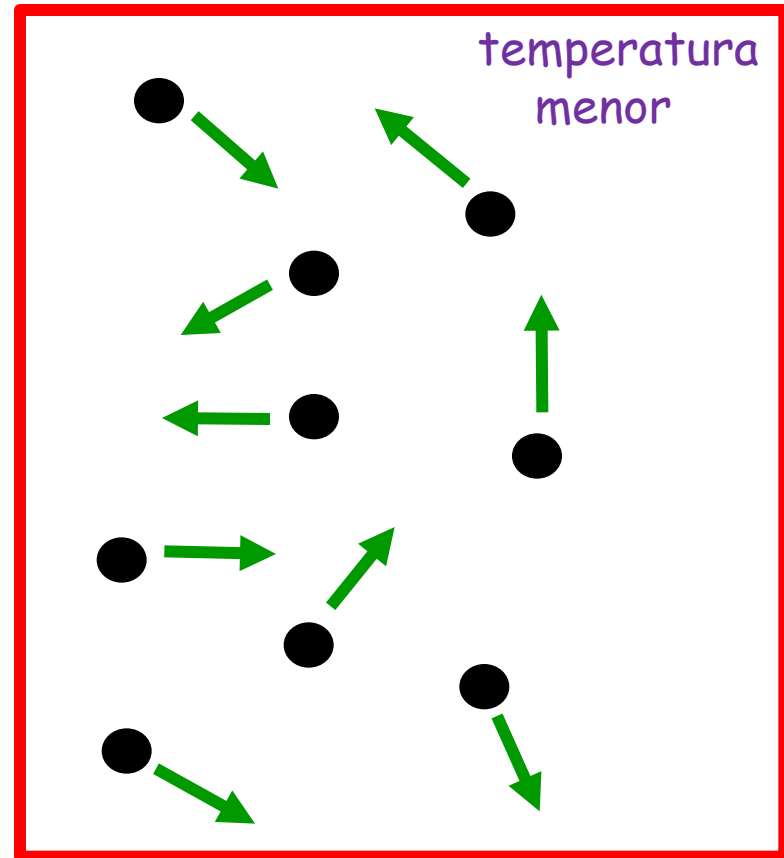
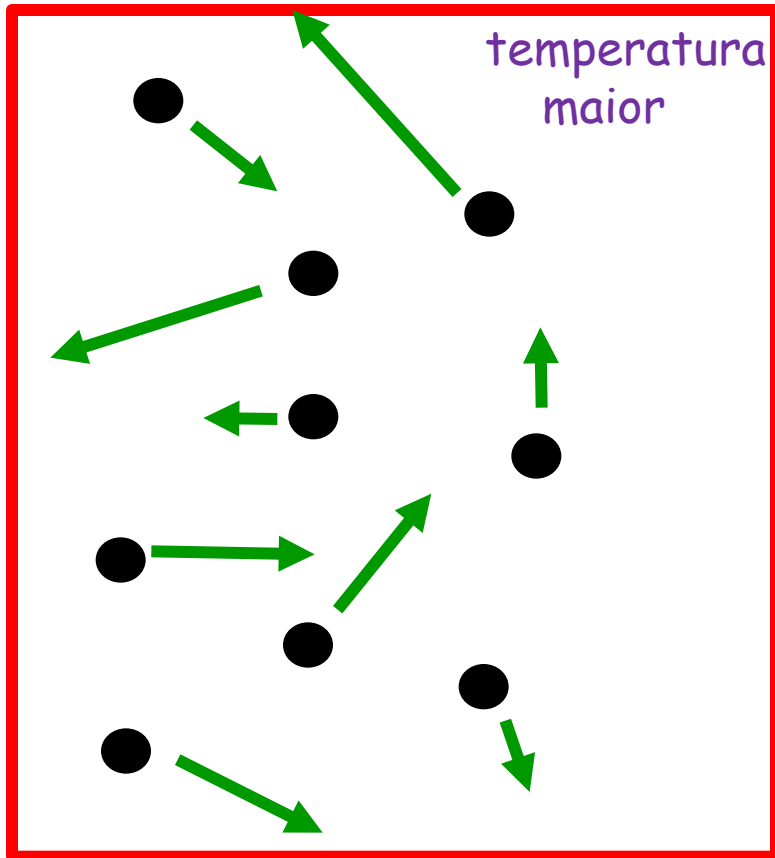


$$S(V, T) = R \ln V$$

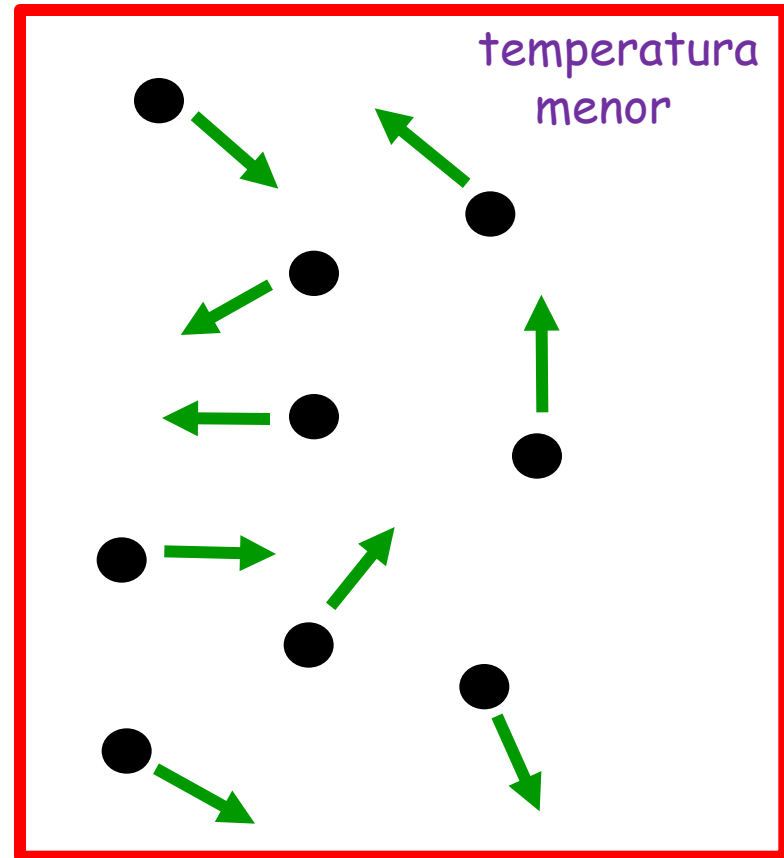
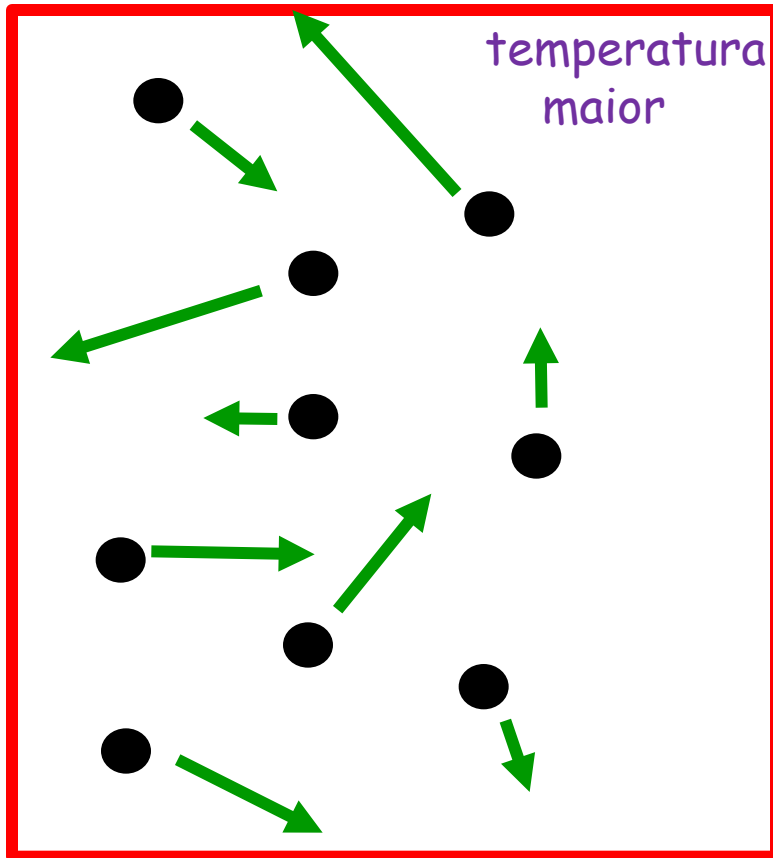
Quem tem mais entropia ?



Quem tem mais entropia ?



Quem tem mais entropia ?



$$S(V, T) = C_V \ln T$$

4. Para um gás ideal em equilíbrio térmico, calcule o valor médio da magnitude de um componente da velocidade de uma molécula (numa direção qualquer). Compare-o com $\langle v \rangle$.

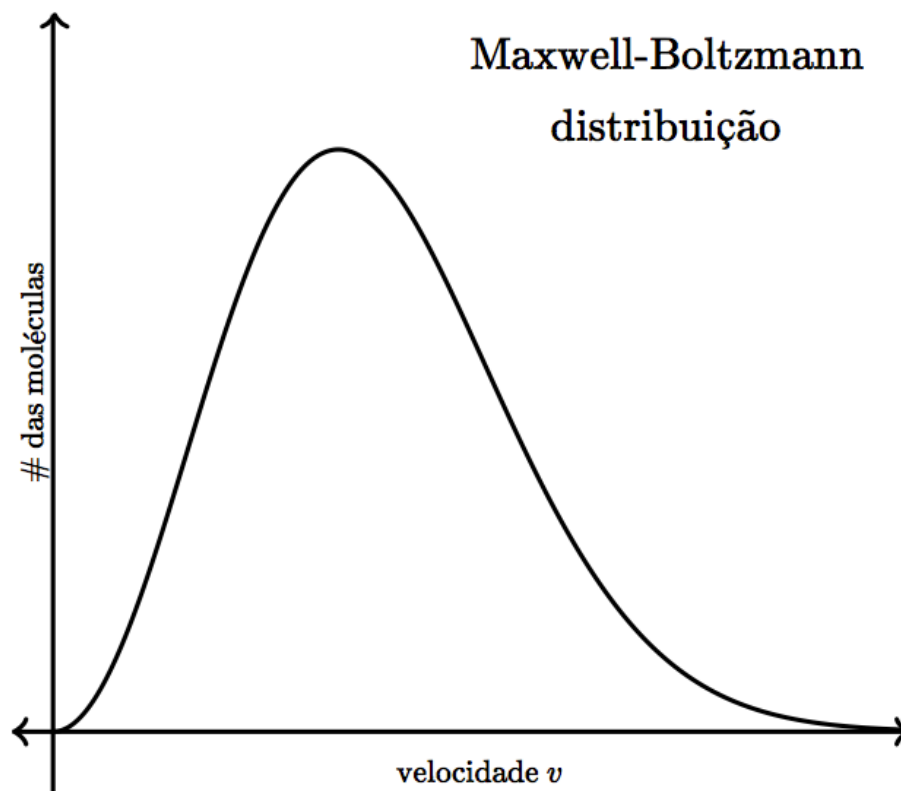
Em cartesianas:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right]$$

$$\langle |v_x| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) |v_x| dv_x = 2 \int_0^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) |v_x| dv_x$$

5. Calcule a razão R entre $\langle \frac{1}{v} \rangle$ e $\frac{1}{\langle v \rangle}$ para um gás ideal em equilíbrio térmico.

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right]$$



6. Ache: (a) a função de distribuição em energia $F(E)$, tal que $F(E) dE$ é a fração das moléculas com energia entre E e $E + dE$, para um gás ideal em equilíbrio térmico à temperatura T . A partir dela, calcule: (b) A energia média $\langle E \rangle$, comparando o resultado com $\frac{1}{2}mv_{\text{qm}}^2$; (c) a energia mais provável E_p , comparando o resultado com $\frac{1}{2}mv_p^2$.

$$E = \frac{mv^2}{2} \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \frac{dv}{dE} = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

Fim



Entropia e estatística

Definição: $dS = \frac{dQ}{T}$

Para um sistema isolado: $\Delta S \geq 0$

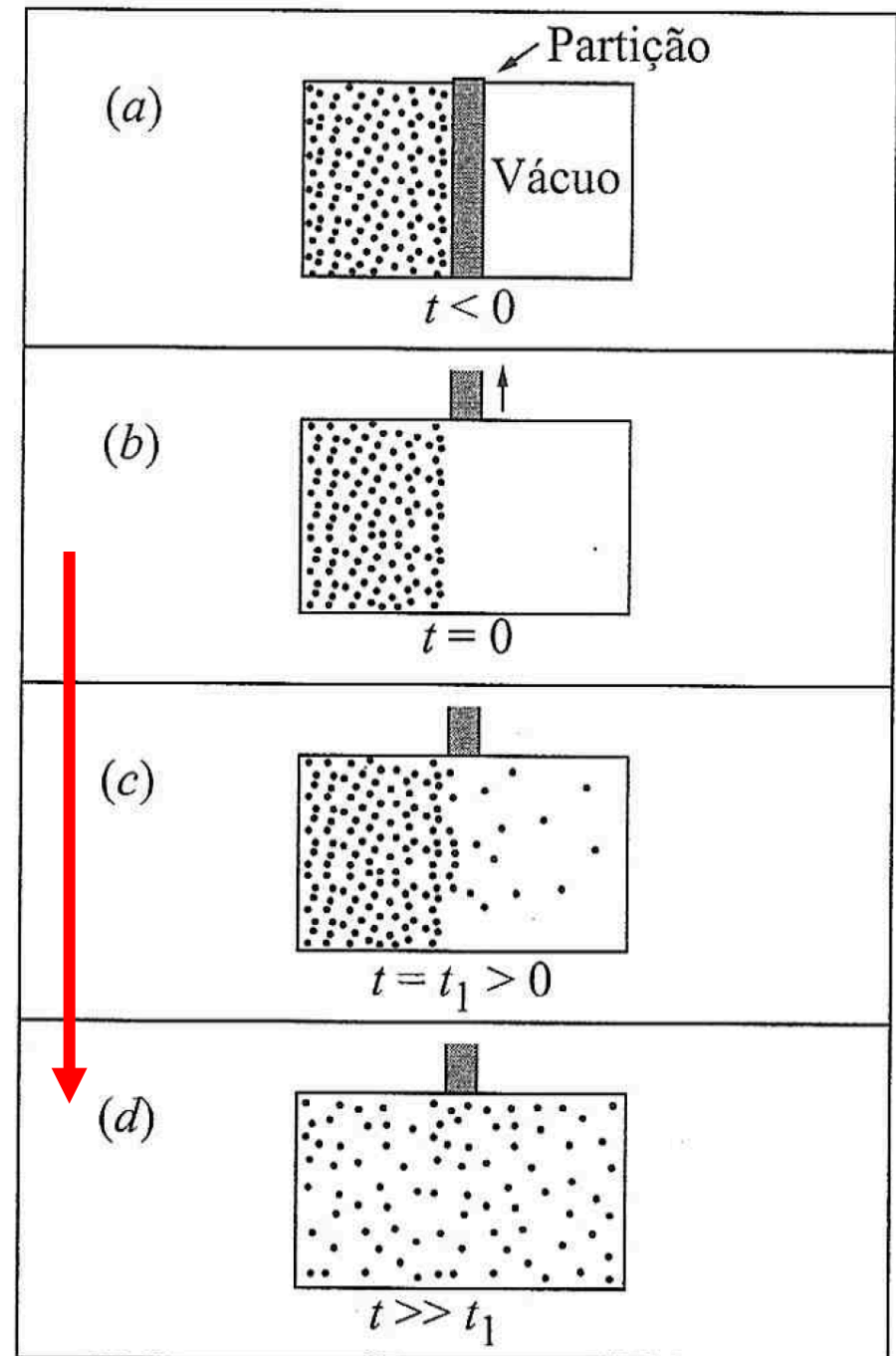
Para um processo irreversível a entropia aumenta !

O que isto significa numa visão microscópica ?

Processo irreversível:
visão microscópica

O sistema vai para o
macroestado
com maior número
de microestados

O sistema vai para
a configuração
de maior entropia



Macroestados e microestados

Exemplo simples: "gás" de duas partículas

$N = 2$

Configuração	Molécula 1	Molécula 2	n_E	n_D	N.º de estados	Probabilidade
(A)	E	E	2	0	1	1/4
(B)	E	D	1	1	2	1/2
(C)	D	E	1	1	2	1/2
(D)	D	D	0	2	1	1/4
Totais					4	1

B e C são dois microestados que correspondem ao mesmo macroestado

Ele é mais provável porque pode acontecer de **mais maneiras**

Entropia é proporcional ao número de microestados !

A entropia é aditiva !

Quando unimos dois sistemas (1 e 2) a entropia final é

$$S = S_1 + S_2$$

O número de microestados é multiplicativo !

Quando unimos dois sistemas (1 e 2) W final é

$$W = W_1 \cdot W_2$$

$$S = k \ln W$$

Boltzmann

Combinação

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

Probabilidade

$$P(n_E, n_D) = \binom{N}{n_E} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

Reservatório a alta temperatura T_H

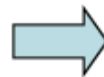
Q

Máquina térmica ideal

W

Reservatório a baixa temperatura T_L

Se fosse possível construir uma máquina térmica ideal, então a entropia total da máquina e dos reservatórios de calor diminuiria, violando a 2ª Lei enunciada em termos da entropia.



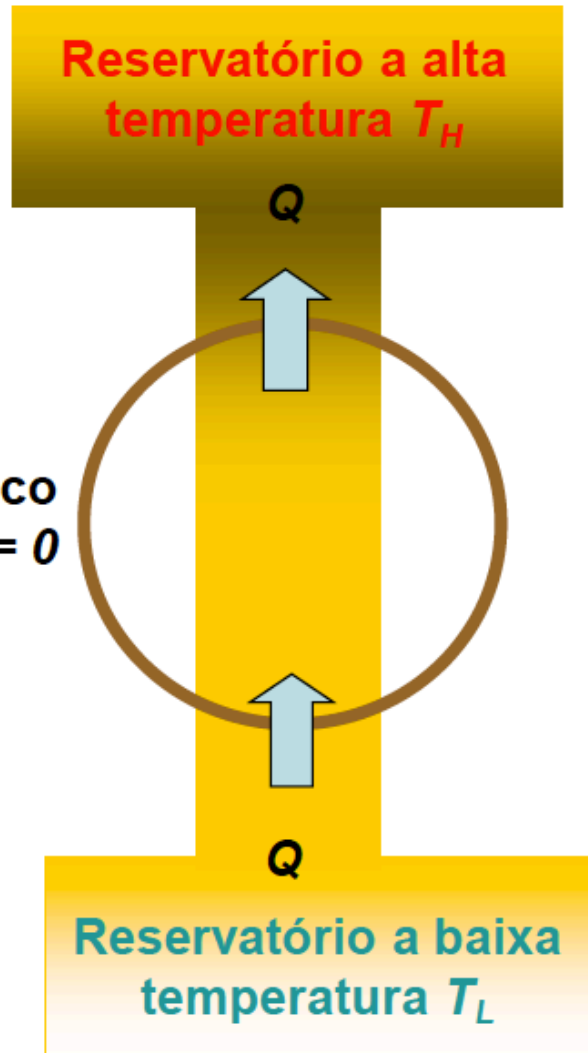
~~$$\Delta S = -\frac{Q}{T_H} < 0$$~~

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

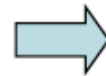
Quando um sistema sofre um processo entre dois estados de equilíbrio, a entropia total (sistema + ambiente) não pode diminuir.



$$\Delta S \geq 0$$



Se se pudesse construir uma máquina frigorífica à qual não fosse necessário fornecer trabalho, então a entropia total da máquina e dos reservatórios de calor diminuiria, violando a **2ª Lei** enunciada em termos da **entropia**.



$$\Delta S = \frac{Q}{T_H} - \frac{Q}{T_L} < 0$$

The equation is enclosed in a light green box and is crossed out with two red dashed lines forming an 'X'.

Mais rápido
do que o som ?





We shall not cease from exploration
And the end of all our exploring
Will be to arrive where we started
And know the place for the first time.

T.S. Eliot, Little Gidding, Four Quartets