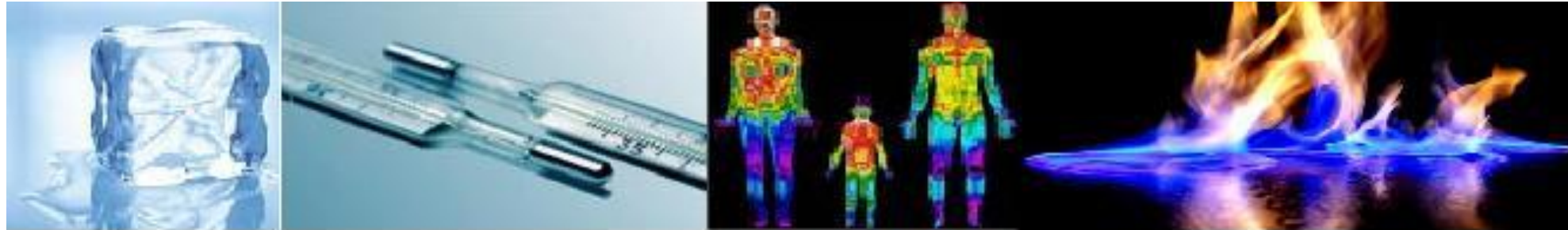


Física 2 – Ciências Moleculares



Caetano R. Miranda **AULA 35 – 13/06/2024**

crmiranda@usp.br



sampa

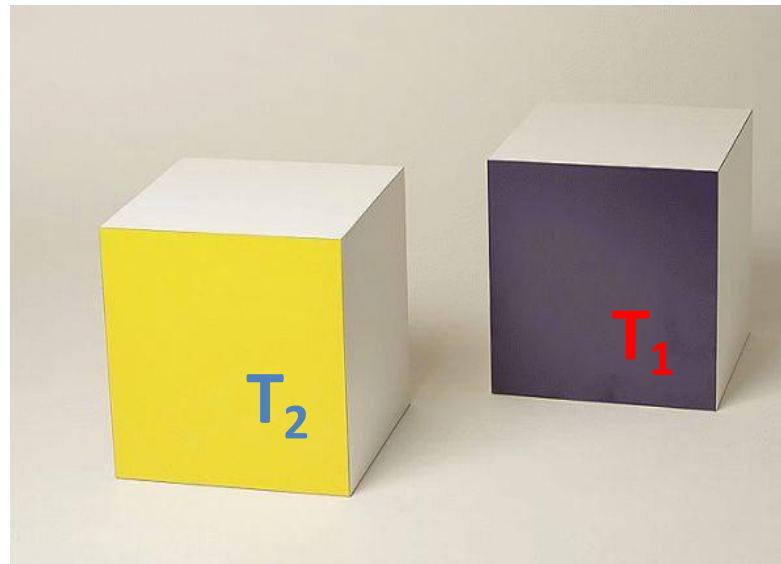
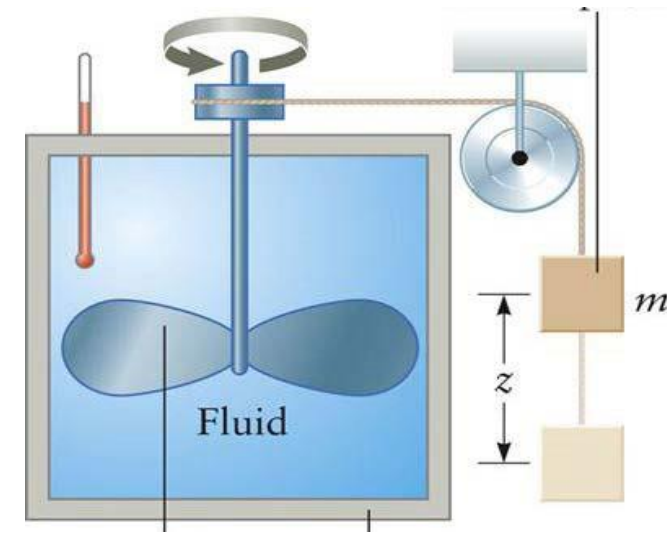


Segunda Lei da termodinâmica

Máquinas térmicas e entropia

- ✓ Processos reversíveis
 - ✓ Máquinas Reais
 - ✓ Refrigeradores
 - ✓ A máquina de Carnot
 - ✓ Entropia
-

Primeira Lei da Termodinâmica

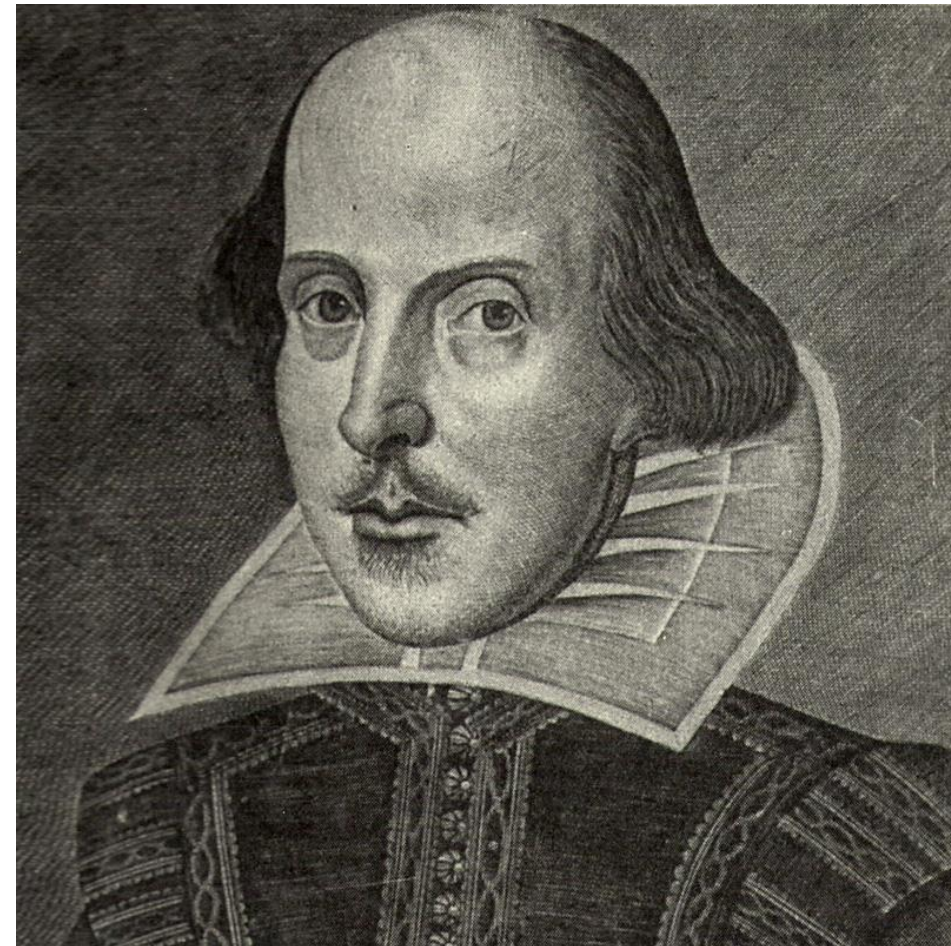


(Estes são exemplos de processos irreversíveis...resposta em máquinas térmicas)

Segunda lei e entropia



C.P. Snow

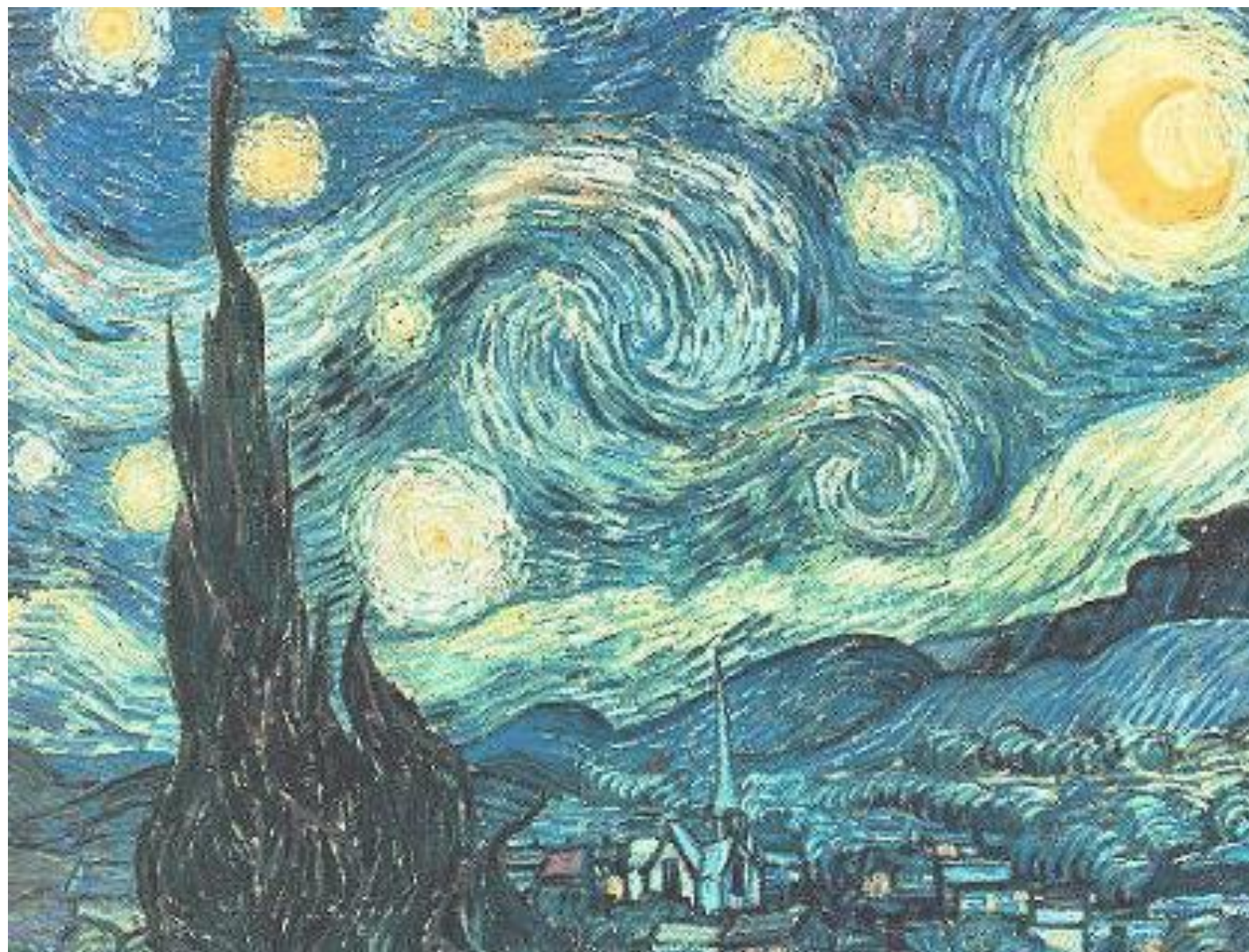


William Shakespeare

Segunda lei e arte



Segunda lei e arte



Segunda lei e arte

Everything is movement; thought is a movement; life is based on a movement; death is a movement to which the end escapes us. If God is eternal, you may be sure he is always in motion. God is perhaps movement itself. That is why movement, like him, is inexplicable—like him, profound, without limits, incomprehensible, intangible. Who has ever touched, comprehended, or measured movement? We can feel its affects without seeing them. We can even deny it as we deny God. Where is it? Where isn't it? Whence does it come? What is its principle, its end? It envelopes us, presses us, and escapes us. It is evident like a fact, obscure like an abstraction. Effect and cause all at once. It requires space as we do, but what is space? Only movement reveals it to us. Without movement it is nothing but a word without sense.²¹

Balzac's notion of the skin is a kinematic, not a dynamic, concept of perpetual motion, without a cause, a view that shares certain aspects with Buddhism.

Por que uma segunda lei ?

Primeira Lei:

Generalização do princípio da conservação de energia

“Calor é uma forma de energia”

“A energia se conserva”

Isso inclui um vínculo nas mudanças de um sistema que são energeticamente possíveis.

Equilíbrio térmico e quantidade de calor

Por que uma segunda lei ?

Observação: se 2 corpos são colocados em contato térmico, a temperatura converge e eventualmente o equilíbrio térmico é estabelecido.

A natureza é **irreversível** e a **irreversibilidade** deve ser incluída para descrever os processos térmicos.

2ª Lei -> Irreversibilidade

Trabalho -> Calor

Calor -> Trabalho ?

Trata do limite máximo de eficiência em que o calor pode ser convertido em trabalho.

Irreversibilidade

Por trás da desordem está a irreversibilidade dos processos, não podendo voltar ao que era antes.



Irreversibilidade

Por que o tempo tem um sentido e por que os processos unidirecionais são irreversíveis ?

Essa pergunta tem relação direta com o funcionamento de qualquer motor, como o motor de um automóvel → determina a eficiência máxima que um motor pode funcionar

A razão pelo qual os processos unidirecionais não podem ser invertidos envolve uma grandeza conhecida como ***entropia***

Estamos tão acostumados com o caráter unidirecional dos processos e a irreversibilidade, ***que se um processo ocorresse espontaneamente no sentido inverso, ficaríamos perplexos!***

Entretanto, nenhum desses processos "***no sentido errado***" ***violaria a lei da conservação da energia.***

Exemplo: Se você colocasse as mãos em torno de um xícara de café quente e suas mãos ficassem frias e a xícara mais quente. Obviamente, sentido errado para a transferência de energia, mas a energia total do sistema fechado (mãos + xícara de café) seria igual ao do sentido correto.

Dessa forma **NÃO** são **as mudanças de energia** em uma sistema fechado que **determinam o sentido dos processos** irreversíveis; **esse sentido é determinado** pela chamada **variação da entropia** **ΔS do sistema.**

Postulado da entropia:

Se um processo irreversível ocorre em um sistema fechado, a entropia S do sistema sempre aumenta

Entropia é diferente da energia, pois ela **NÃO** obedece uma lei de conservação.

A energia de um sistema fechado é conservado (**permanece constante**)

Nos processos irreversíveis, **a entropia do sistema fechado aumenta**

As vezes a entropia é chamada de "***seta do tempo***"



Sentido positivo do tempo (flor se abrindo)

AUMENTO DE ENTROPIA



Sentido negativo do tempo (flor se fechando)

DIMINUIÇÃO DE ENTROPIA

Entropia

A entropia (do grego εντροπία) é uma grandeza termodinâmica geralmente associada ao grau de desordem.

Ela mede a parte da energia que não pode ser transformada em trabalho.

É uma função de estado cujo valor cresce durante um processo natural em um sistema fechado.

Entropia

Se um processo irreversível ocorrer em um sistema fechado, a **entropia** do sistema sempre aumenta.

$\Delta S > 0$ Para um processo espontâneo.

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

Segunda lei e entropia

Se um processo ocorre em um sistema fechado, a entropia do sistema aumenta para processos irreversíveis e permanece constante para processos reversíveis, a entropia nunca diminui.

$$\Delta S \geq 0$$

Desordem

- A energia cinética macroscópica é a energia associada a organização, no gás ideal sabemos que quanto menor é a temperatura, menor a energia cinética e menor é o erro na energia.
 - Ou seja, a energia cinética está ligada ao movimento coordenado de muitas moléculas.
 - Porém, a transferência de calor envolve variações de energia do estado aleatório, e contribui para um maior desordenamento do movimento molecular.
-

Entropia

- A Entropia é introduzida como uma quantidade que leva em conta a seta do tempo
- Em um processo irreversível (estouro da pipoca), assumiremos que antes do estouro o sistema estava com entropia S_a e depois com S_d
- Nesse processo $S_a \neq S_d$



Exercício

Qual a probabilidade de que todas as moléculas de ar dessa sala movam-se para um dos cantos da sala ?

Solução

Vamos considerar 1 mol de moléculas do gás

Qualquer molécula pode estar em qualquer posição na sala.

De todos os estados possíveis (posições e velocidades), vão existir tanto moléculas no lado esquerdo quanto direito.

Solução

•Se escolhermos um estado randomicamente em que a molécula se encontre, a probabilidade de UMA molécula estar na esquerda é:

$$P(1) = \frac{1}{2}$$

•Se escolhermos dois estados, a probabilidade das duas moléculas estarem na esquerda é:

$$P(2) = \frac{1}{2} * \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Solução

- Para N estados, teríamos:

$$P(N) = 1/2^N$$

- Para 1 Mol do gás ($N = 6 \times 10^{23}$)

$$P(N) = 0.5^N = 10^{-N \ln 2 / \ln 10} \gg 10^{-2 \times 10^{23}}$$

Para comparação, a idade do universo é estimada em 10^{10} anos !



Qual a direção do tempo ?



Uma breve história do tempo



Seta Termodinâmica

Direção no tempo em que a desordem (entropia) aumenta

Seta Psicológica

Direção do tempo em que nós lembramos o passado, mas não lembramos do futuro. Como sentimos o tempo passar.

Seta Cosmológica

Direção do tempo em que o universo expande mais do que contrai

Entropia

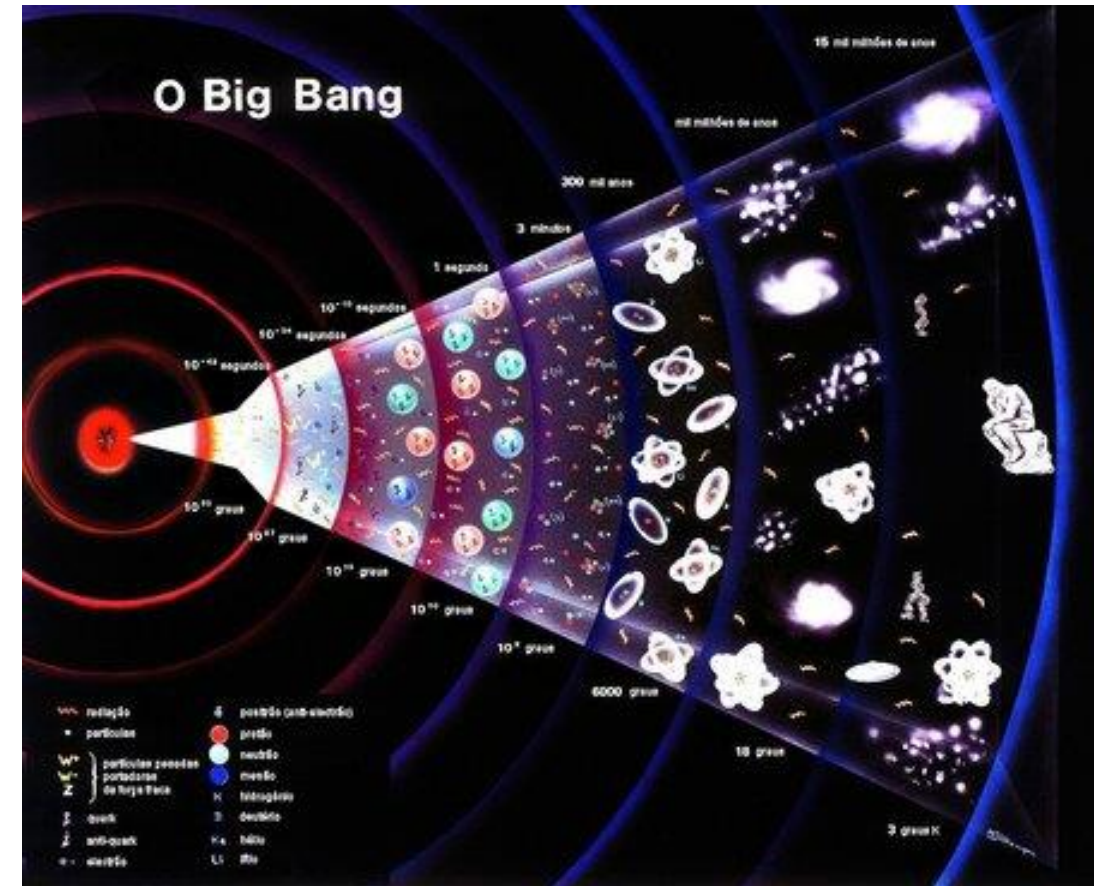
Para relacionar a entropia com a seta do tempo, vamos utilizar o postulado onde:

Em um processo irreversível a entropia S do sistema sempre aumenta.

$$S_D > S_A$$

$$S_D - S_A > 0$$

$$\Delta S > 0$$



Entropia

Se um processo irreversível ocorrer em um sistema fechado, a **entropia** do sistema sempre aumenta.

$\Delta S > 0$ Para um processo espontâneo.

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

Entropia

Para determinar a variação de entropia em um processo irreversível que ocorre em um sistema fechado substituímos esse processo por qualquer outro processo reversível que ligue os mesmos estados inicial e final e calculamos a variação de entropia para esse processo reversível usando a equação

Se um processo irreversível ocorrer em um sistema fechado, a **entropia** do sistema sempre aumenta.

$\Delta S > 0$ Para um processo espontâneo.

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

Quando a variação de temperatura ΔT de um sistema é pequena em relação à temperatura (em Kelvins) antes e depois do processo, a variação de entropia é dada aproximadamente por

$$\Delta S = S_f - S_i \approx \frac{Q}{T_{\text{avg}}}, \quad (20-3)$$

Onde $T_{\text{avg}} = T_{\text{méd}}$ é a temperatura média do sistema em kelvins durante o processo.

Existem duas formas equivalentes de definir a variação da entropia de um sistema:

Em termos da temperatura do sistema e da energia que o sistema ganha ou perde em forma de calor

Contando as diferentes formas de distribuir os átomos ou moléculas que compõem o sistema (diferentes formas que o sistema se organiza)

Entropia e desordem

A entropia fornece uma previsão quantitativa da desordem do sistema.

Vejam os uma expansão isotérmica:

$$dQ = dW = PdV = \frac{nRT}{V}dV$$

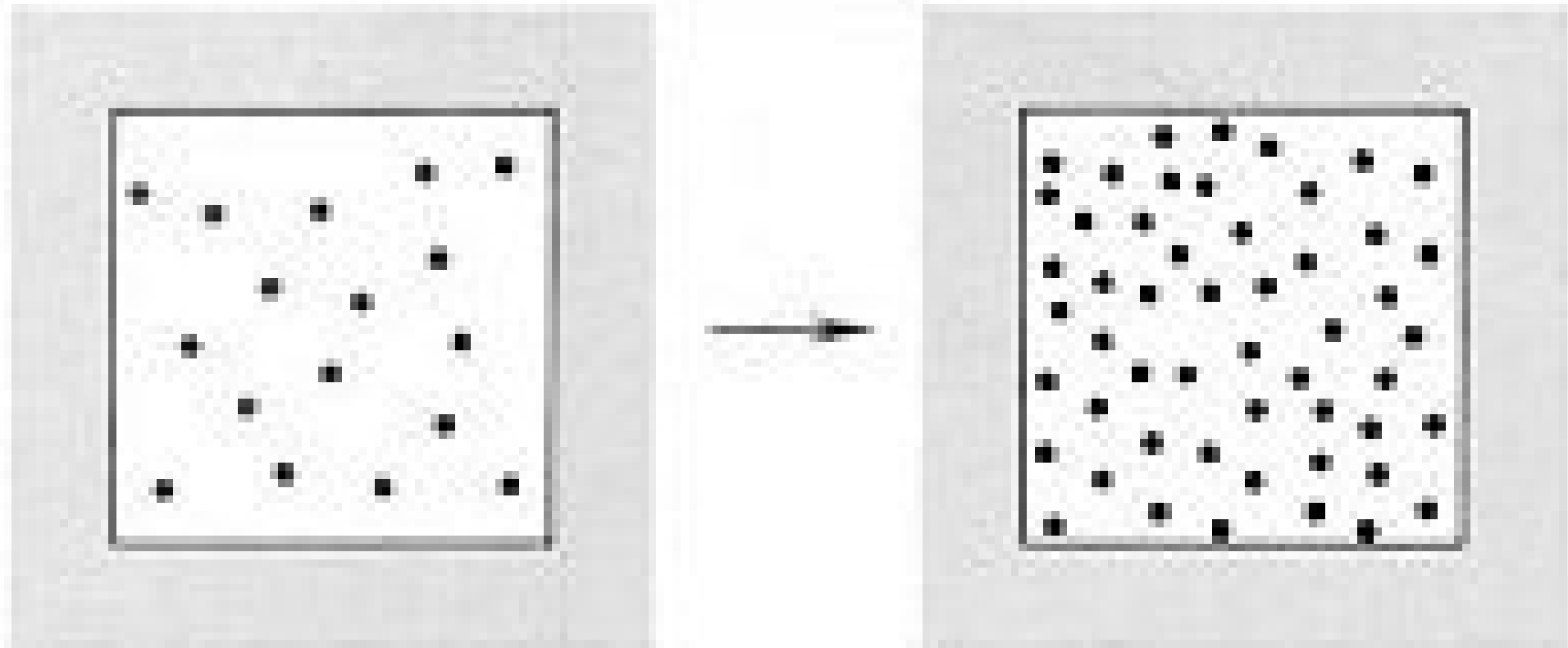
assim

$$\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$$

O gás passa de um estado mais desordenado depois pois as moléculas se movem em um volume maior. Logo dV/V constitui de uma estimativa para a desordem. Definimos portanto, a variação infinitesimal de entropia como:

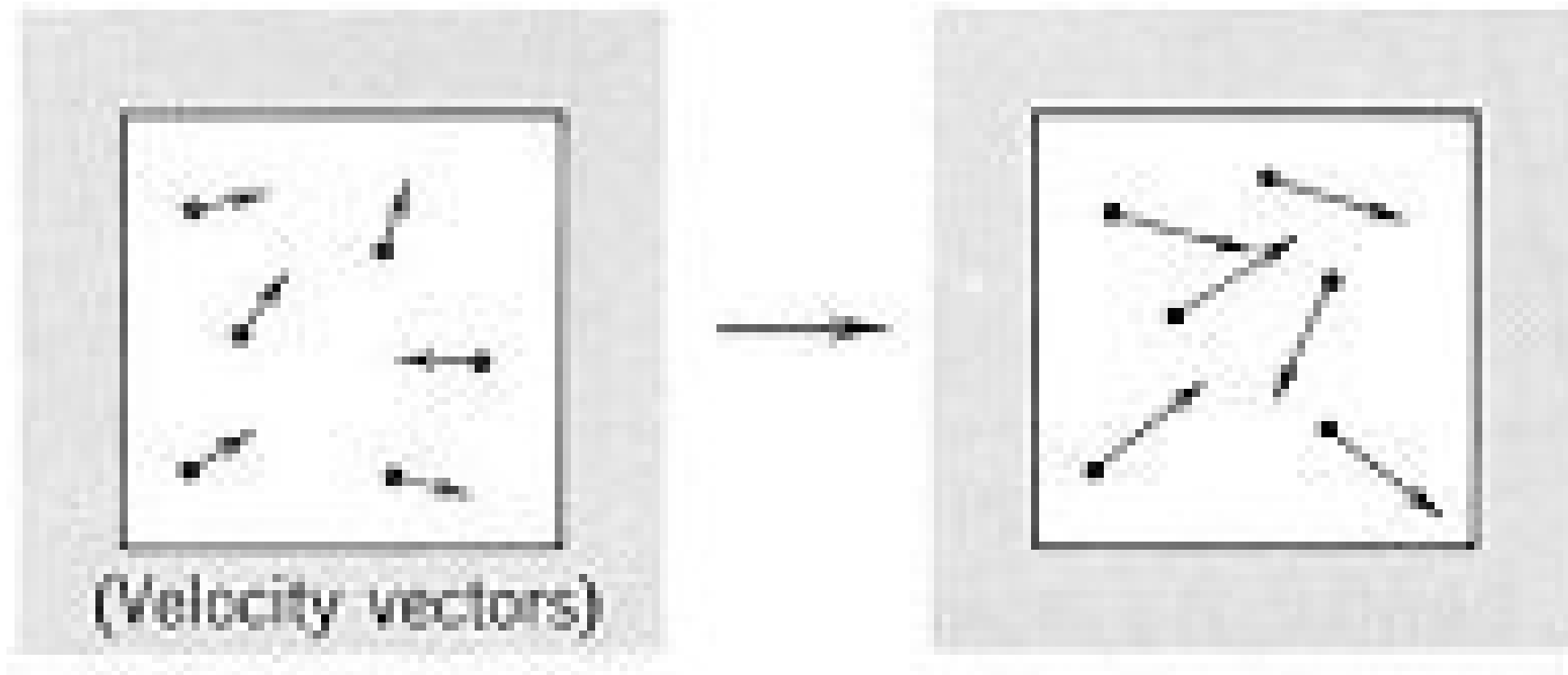
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Como aumentar a entropia



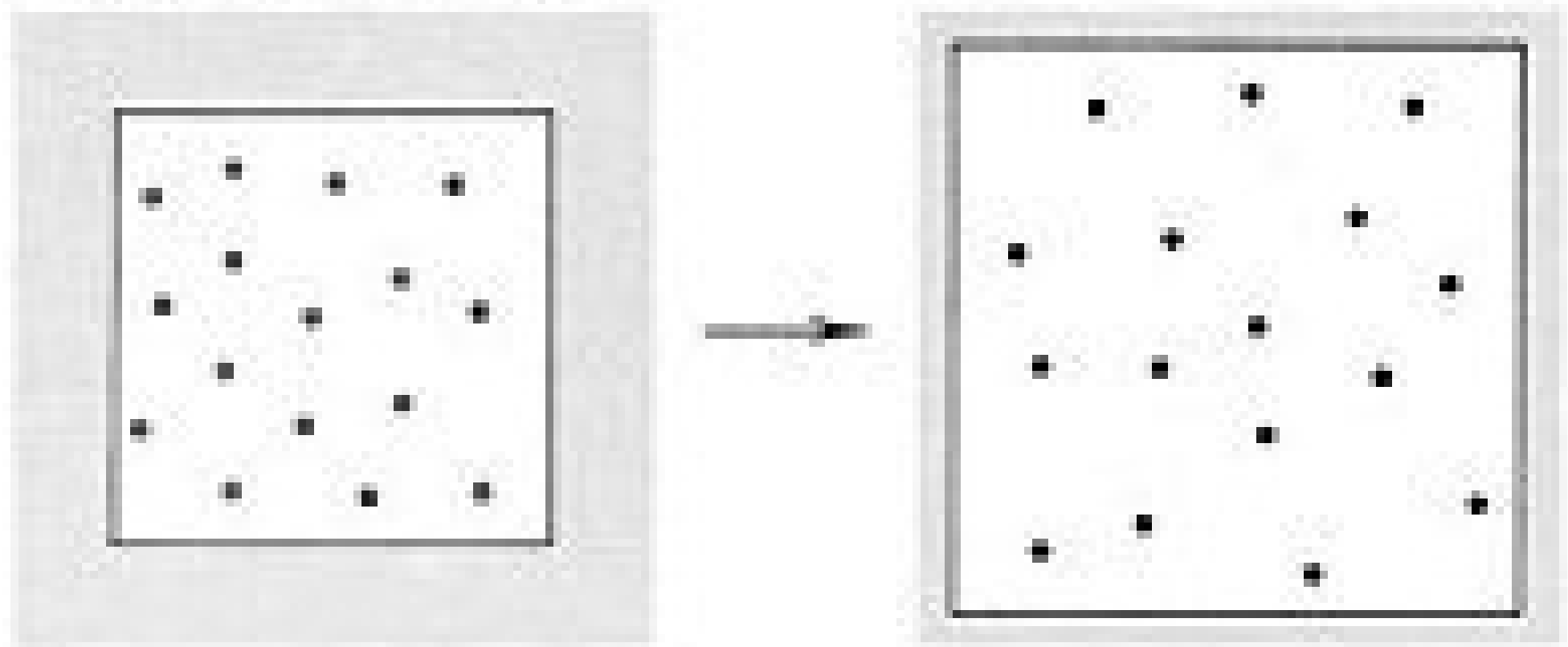
Aumentando o número de partículas

Como aumentar a entropia



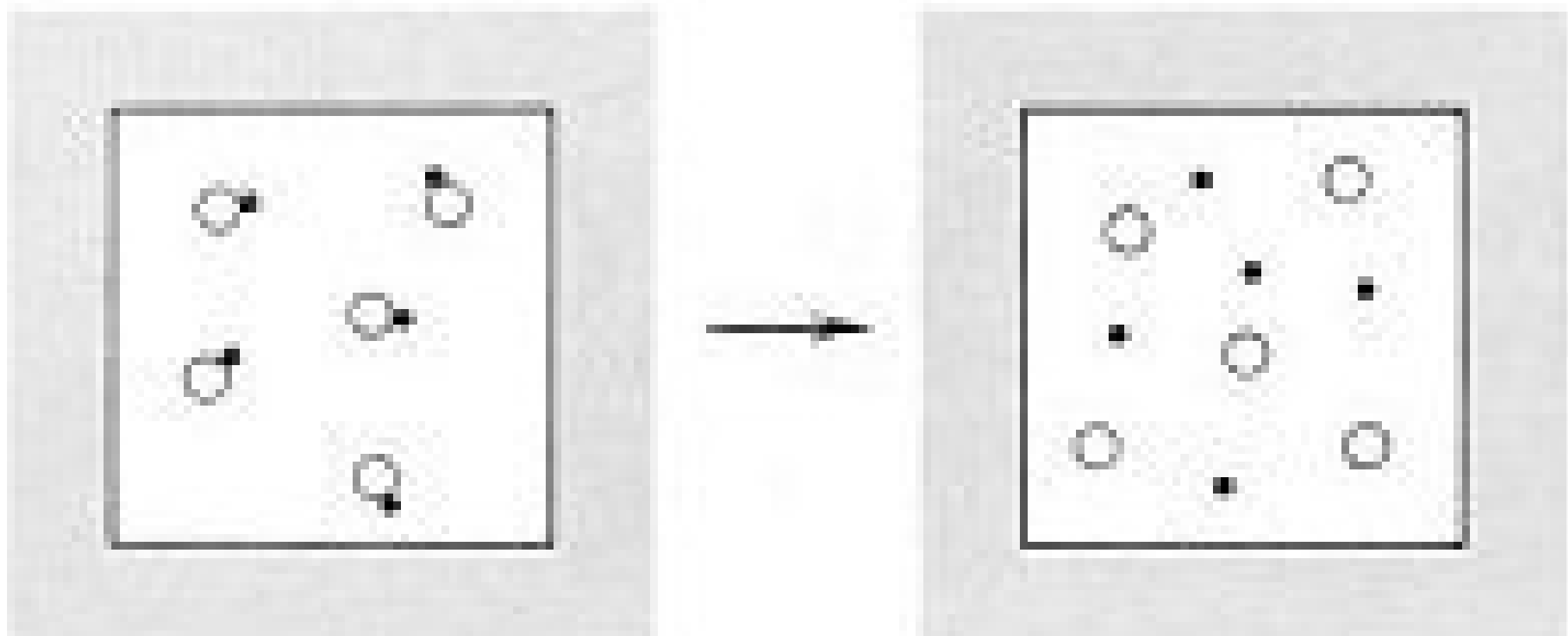
Adicionando energia ao sistema (Aumento da energia cinética –
Temperatura)

Como aumentar a entropia



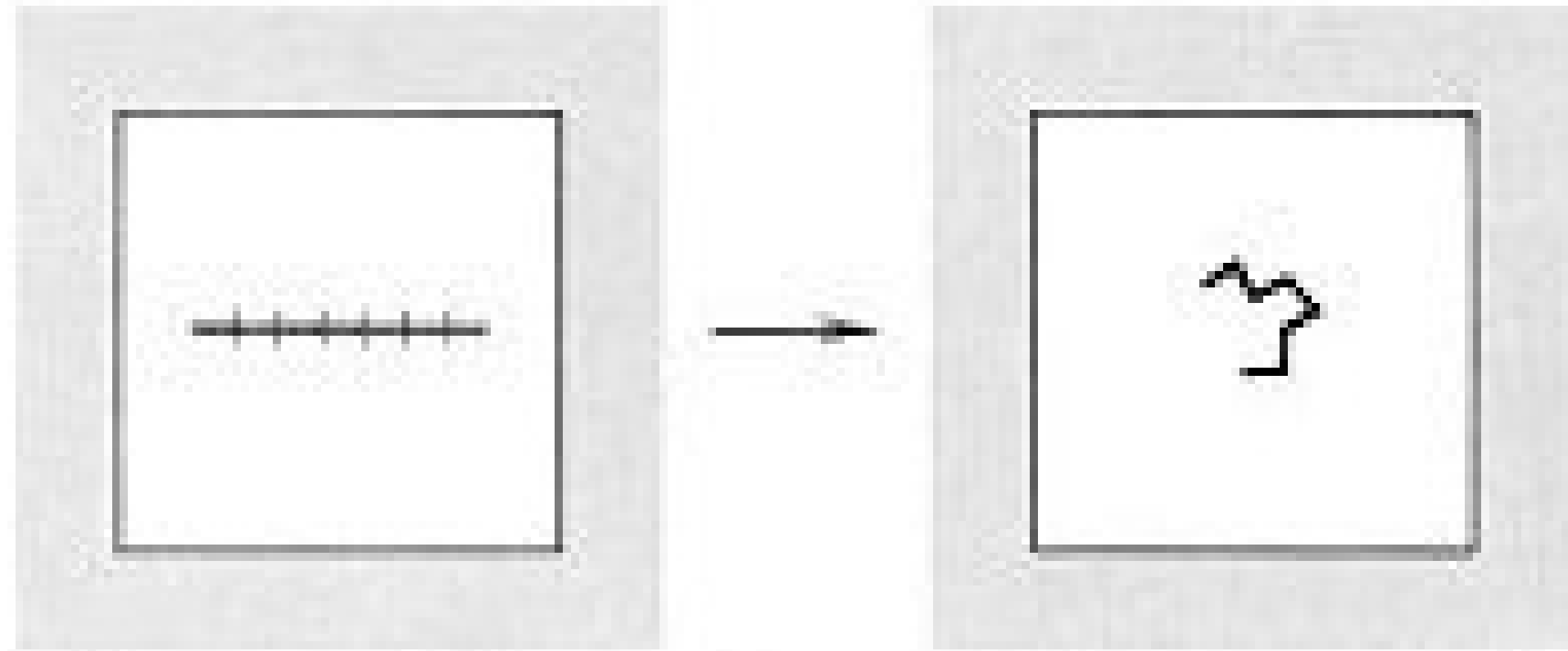
Aumentando o volume

Como aumentar a entropia



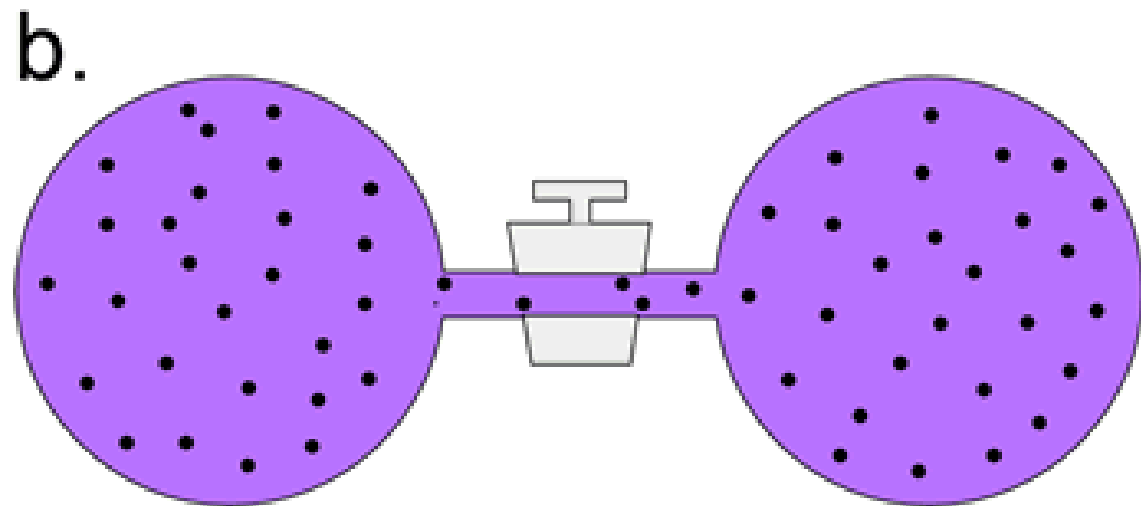
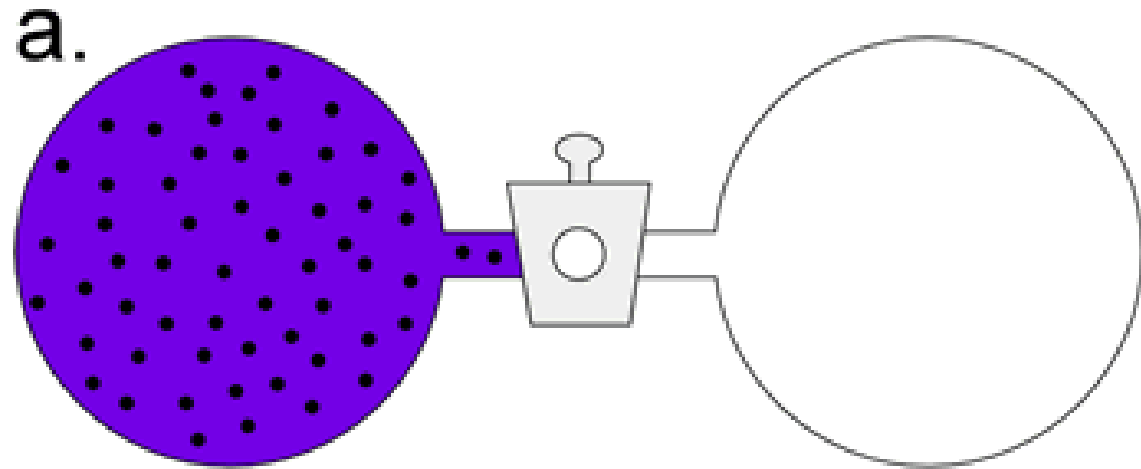
Decompondo moléculas

Como aumentar a entropia



Enovelando proteínas ...

Expansão livre



$$Q = nRT \ln \frac{2V}{V} = nRT \ln 2$$

temos

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2$$

Esse processo, como os demais irreversíveis isolados, sempre aumenta a entropia,

$$\Delta S \geq 0$$

A entropia como uma função de estado

Supondo que a entropia é uma propriedade do estado de um sistema (como a pressão, energia e temperatura) i.e **não** depende do modo como esse estado é atingido.

Esse fato pode ser demonstrado através de experimentos.

Podemos provar essa afirmação, para o caso especial, no qual um gás ideal passa por um processo reversível.

Um processo reversível pode ser obtido, executando o processo lentamente, uma série de pequenos passos, com o gás em um estado de

Começando pela primeira lei da termodinâmica temos

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW$$

Assim:

$$dQ = dE_{\text{int}} + dW$$

$$dQ = nC_V dT + PdV$$

Dividindo por T

$$\frac{dQ}{T} = P \frac{dV}{T} + nC_V \frac{dT}{T}$$

$$pV = nRT$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} + nC_V \int_i^f \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

!!! Cuidado: aqui utilizou-se a notação do Halliday (sinal na definição do trabalho)

Assim a entropia somente depende somente das propriedades dos estados iniciais e finais. Ela não depende de como sistema muda do estado inicial ao final

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}. \quad (20-4)$$

