

Física Geral I • FIS0703

Aula 21

05/12/2016

A entropia e a segunda lei da termodinâmica

- ▶ A **alteração da entropia** durante um processo é definida através do calor transferido num **processo reversível**.
- ▶ No caso dum **processo irreversível**, a alteração da entropia pode ser calculada através de **qualquer processo reversível** que liga os mesmos estados inicial e final.
- ▶ O calor transferido Q_{irr} do processo irreversível em geral **é diferente** do calor Q_r do processo reversível. **Não se deve usar Q_{irr} para calcular ΔS !**

Um sistema + a sua vizinhança = o universo

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$

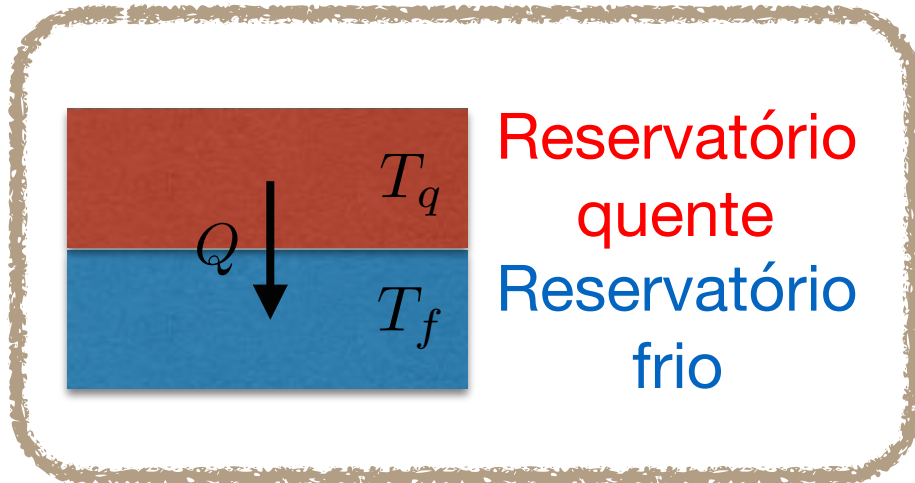
Segunda lei da termodinâmica

Esta versão da segunda lei é equivalente à de Clausius e à de Kelvin-Planck.

- ▶ A igualdade vale apenas para processos reversíveis.
- ▶ Processos reais são irreversíveis e sempre aumentam a entropia do universo.
- ▶ A entropia do sistema pode diminuir, mas neste caso a entropia da vizinhança aumenta em maior medida.

A entropia na condução térmica

Exemplo: troca de calor entre um reservatório quente e outro reservatório frio.
Os dois reservatórios são isolados do resto do universo.



$$\Delta S_U = \frac{Q}{T_f} + \frac{-Q}{T_q} > 0 \quad \text{porque } T_q > T_f$$

Universe

Aumento da entropia do reservatório frio

Diminuição da entropia do reservatório quente

Se o calor fosse transferido do reservatório frio para o quente, a entropia do universo teria de diminuir (proibido pela 2ª lei).

A entropia na expansão adiabática livre

Consideremos a **expansão adiabática livre** dum gás ideal (a experiência de Joule):



- ▶ O gás não realiza trabalho durante a expansão (não há pressão externa) $W = 0$
- ▶ Não há transferência de calor (adiabático) $Q = 0$
- ▶ A temperatura do gás não se altera ($T_i = T_f$) $\Delta E_{\text{int}} = Q + W = 0$

A alteração da entropia **não é** $\Delta S = \frac{Q}{T_i} = 0$ porque Q corresponde a um processo **irreversível**!

Uma escolha simples dum processo reversível é um processo **isotérmico** quase-estático:

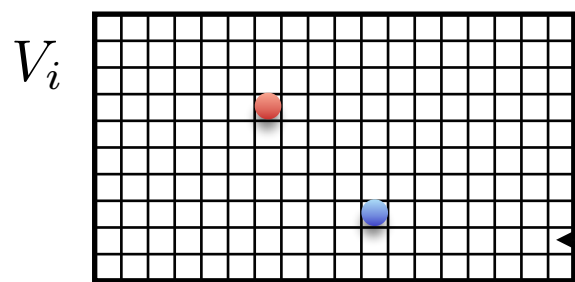
$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \quad Q_r = -W = \int_i^f p dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_r}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ_r = \frac{Q_r}{T} \quad \boxed{\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}} \quad V_f > V_i \longrightarrow \Delta S > 0$$

Não houve transferência de energia para a vizinhança $\longrightarrow \Delta S_U = \Delta S > 0$

A interpretação microscópica da entropia

Consideremos novamente a expansão adiabática livre dum gás ideal, de V_i para V_f , desta vez do ponto de vista microscópico.



- ▶ O volume V_i é dividido em células de tamanho microscópico V_m .
- ▶ Cada molécula pode ser situada numa das células de tamanho V_m .

$$w_i = \frac{V_i}{V_m} \quad \text{o número de lugares possíveis de uma molécula}$$

Pressuposto: todas os lugares têm **a mesma probabilidade** de ocupação.

O número de maneiras de colocar uma **segunda molécula** no volume V_i também é w_i .

O **número total** de maneiras diferentes de colocar **duas moléculas** é $w_i w_i = w_i^2$

- ▶ O **número total** de maneiras diferentes de colocar **N moléculas** é $\Omega_i = w_i^N = (V_i/V_m)^N$
- ▶ Cada uma destas configurações de N moléculas constitui um **microestado** do gás, que é compatível com o mesmo **macroestado** (V_i, P_i, T_i).
- ▶ Para o estado final obtém-se o número de microestados $\Omega_f = w_f^N = (V_f/V_m)^N$

A razão entre os números de microestados é
$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \frac{(V_f/V_m)^N}{(V_i/V_m)^N} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

A interpretação microscópica da entropia

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \frac{(V_f/V_m)^N}{(V_i/V_m)^N} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

Calcular o logaritmo e multiplicar por k_B dá

$$k_B \ln \left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right) = k_B \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^N = k_B N \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = n \boxed{N_A k_B} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

R

$$k_B \ln \Omega_f - k_B \ln \Omega_i = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Compare com o resultado anterior para a expansão adiabática livre

$$S_f - S_i = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Ligação entre a entropia e o número de microestados Ω dum determinado macroestado:

$$S = k_B \ln \Omega$$

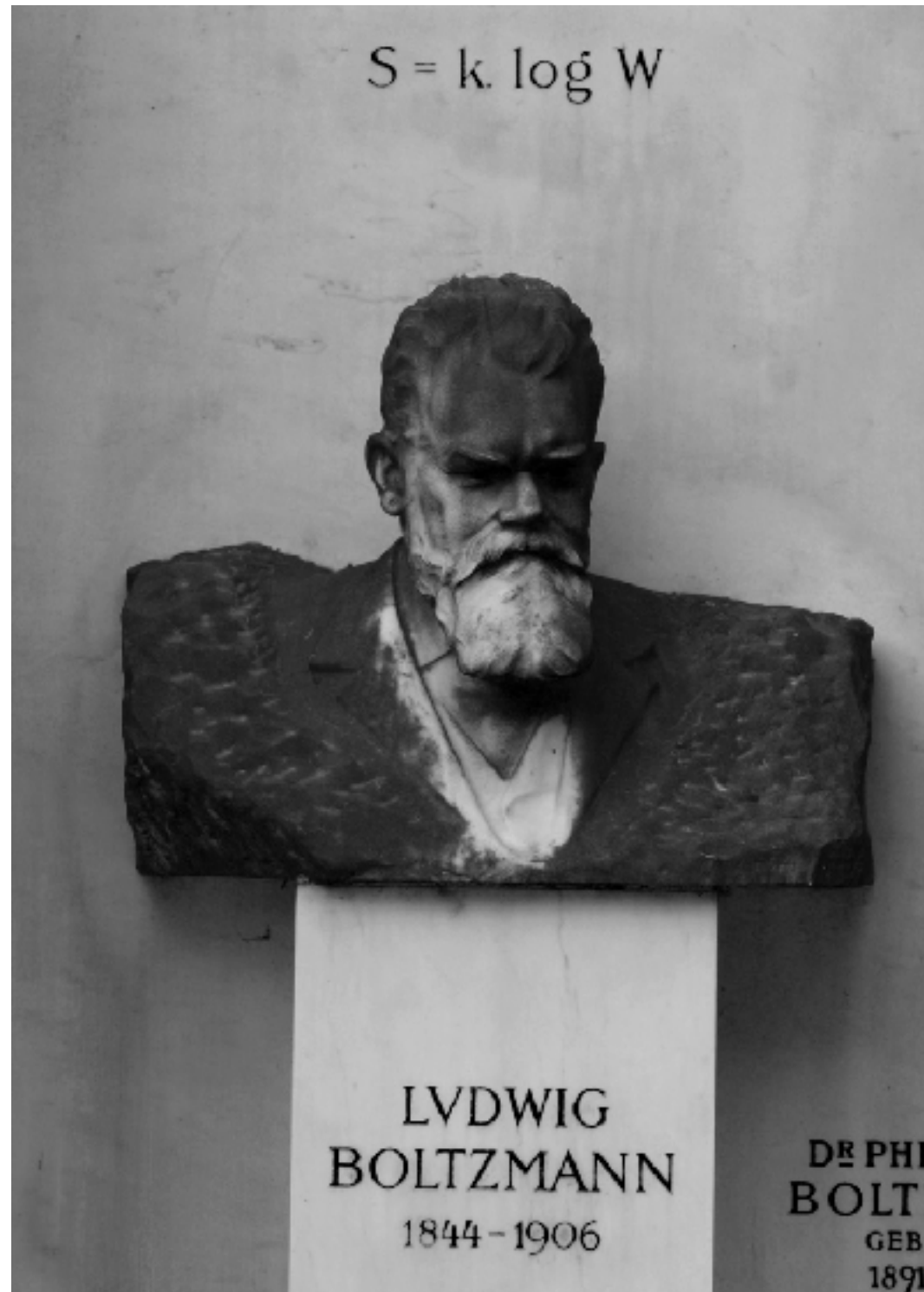
Definição microscópica da entropia

Quando maior o número de microestados compatíveis com um dado macroestado, maior é a grau de desordem do sistema.

A entropia é uma medida desta desordem.

A interpretação microscópica da entropia

A lápide de Ludwig Boltzmann

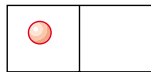

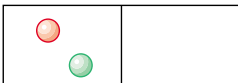

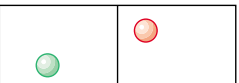
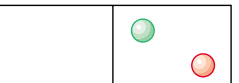
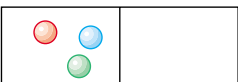
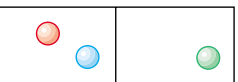

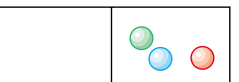
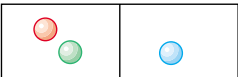
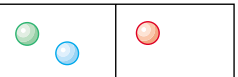
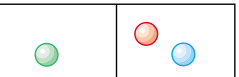
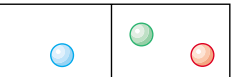


A interpretação microscópica da entropia

- ▶ Quando maior o número de microestados compatíveis com um dado macroestado, maior é a **grau de desordem** do sistema. **A entropia é uma medida desta desordem.**
- ▶ **Microestados** diferentes têm **a mesma probabilidade.**
- ▶ **Macroestados** com mais **desordem** são **muito mais prováveis** porque têm **muito mais microestados** associados.

$$S = k_B \ln \Omega$$

Exemplo: N moléculas (com movimento aleatório) numa caixa com dois lados iguais. Qual é a probabilidade de encontrar todas as moléculas no lado esquerdo?

$N = 1$				$P = 1/2 = (1/2)^1$	
$N = 2$					$P = 1/4 = (1/2)^2$
$N = 3$					$P = 1/8 = (1/2)^3$
					

$N = 100$: Qual é a probabilidade que as 50 moléculas mais rápidas se encontram no lado esquerdo e as 50 mais lentas no lado direito (separação espontânea para estado ordenado)?

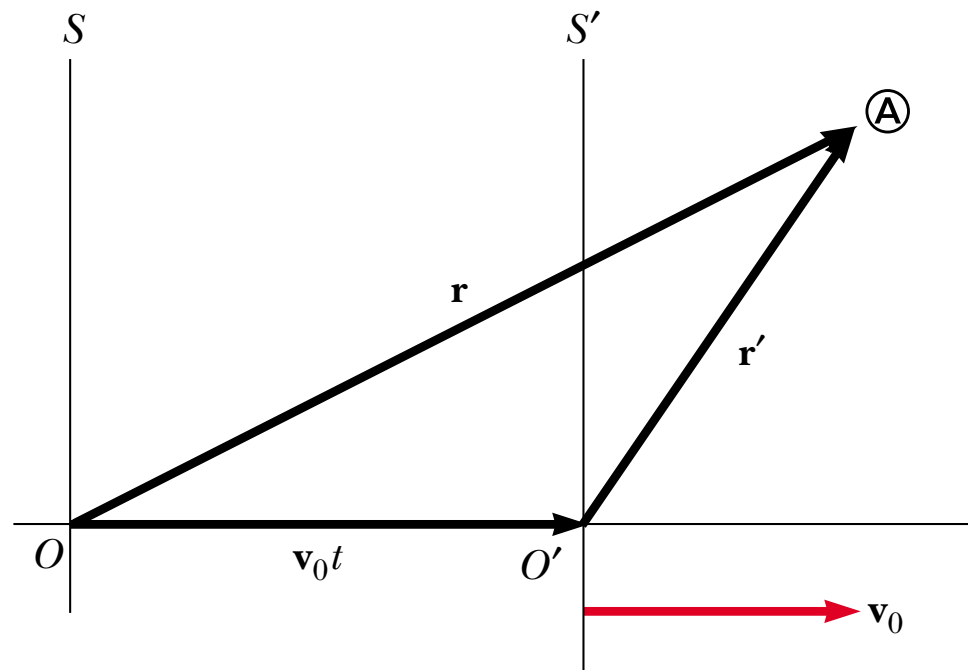
$$P = (1/2)^{50} (1/2)^{50} = (1/2)^{100} \approx 1/10^{30}$$

$N = N_A = 6,02 \times 10^{23}$ (1 mol de gás): a probabilidade de um **estado tão ordenado** é **extremamente baixa** (praticamente zero)

Física moderna

Relatividade restrita

A transformação de Galileu



Velocidade: derivada em ordem de t:

Partícula em A observada em dois referenciais, S e S'.

S' move-se relativamente a S com a **velocidade relativa** \mathbf{v}_0

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{v}_0 t \quad t' = t$$

$$\frac{d\mathbf{r}'}{dt} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} - \mathbf{v}_0$$

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$$

Transformação
de Galileu

Aceleração:

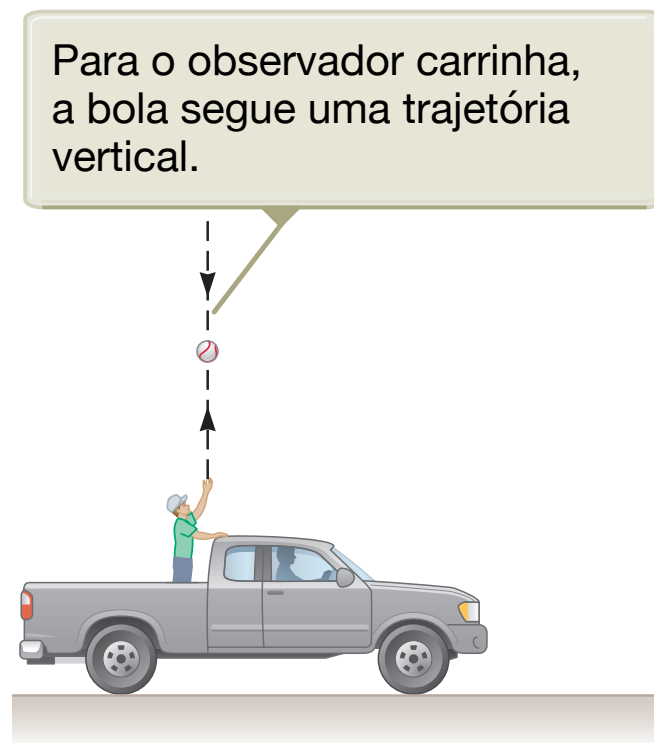
$$\frac{d\mathbf{v}'}{dt} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \frac{d\mathbf{v}_0}{dt}$$

\mathbf{v}_0 constante \longrightarrow $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$

A aceleração medida é igual em todos os referenciais que se movem com velocidades relativas constantes

O princípio de relatividade de Galileu

As leis da mecânica têm de ser as mesmas em todos os referenciais inerciais.



$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$



$$\mathbf{F}' = m\mathbf{a}' = m\mathbf{a} = \mathbf{F}$$

As forças não podem depender de posições ou velocidades “absolutas”

Exemplo: a lei da gravidade universal depende da distância entre massas, não das suas posições absolutas.

(Forças resistivas não violam a relatividade de Galileu: dependem da **velocidade relativa** entre o corpo e o meio)

A relatividade de Galileu e o eletromagnetismo

O princípio de relatividade da mecânica de Newton pode ser estendida às leis do electromagnetismo?

Parece que não:

- ▶ Cargas em movimento geram um campo magnético, cargas em repouso não.
- ▶ Muitas equações da eletrodinâmica referem-se à “velocidade da carga”, como se existisse um referencial de repouso inequívoco.

Por exemplo: $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$

Força de Lorentz

A velocidade \mathbf{v} tem de ser determinada em qual referencial?

A hipótese do éter luminífero

Os físicos do século XIX interpretaram campos elétricos e magnéticos como distorções num **meio invisível e muito ténue que permeia todo o espaço**, chamado o “**éter luminífero**”.

Eles pensavam que:

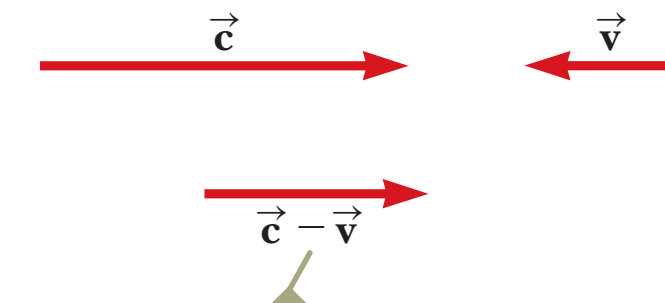
- ▶ A velocidade de cargas nas leis do EM tem de ser medida relativamente ao éter
- ▶ As equações de Maxwell são válidas apenas no referencial do éter
- ▶ O éter também é o meio em que ondas de luz se propagam

Era então extremamente importante **encontrar o éter**.

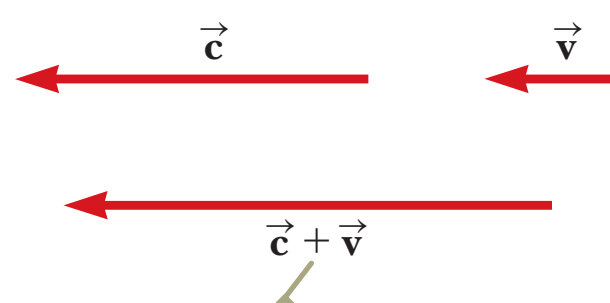
No entanto, tornou-se evidente que os efeitos do movimento relativamente ao éter são muito pequenos e difíceis de detectar.

A experiência de Michelson e Morley

Movimento relativamente ao éter: deve-se observar o “vento do éter”



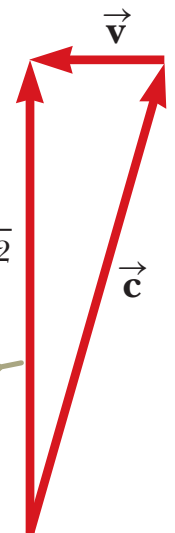
A velocidade da luz é $c-v$ na direção e contra o sentido do vento do éter



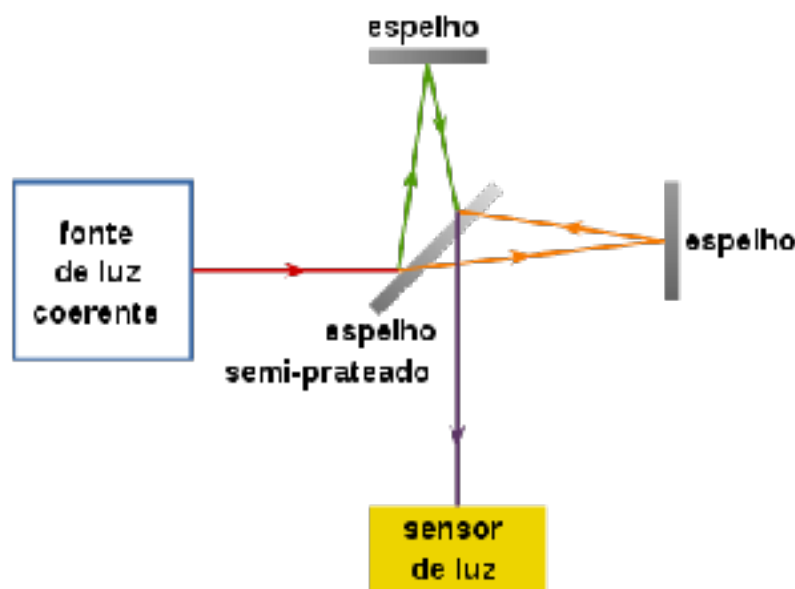
A velocidade da luz é $c+v$ na direção e no sentido do vento do éter

Magnitude: $\sqrt{c^2 - v^2}$

A velocidade da luz na direção perpendicular ao vento do éter



Michelson e Morley (1887):



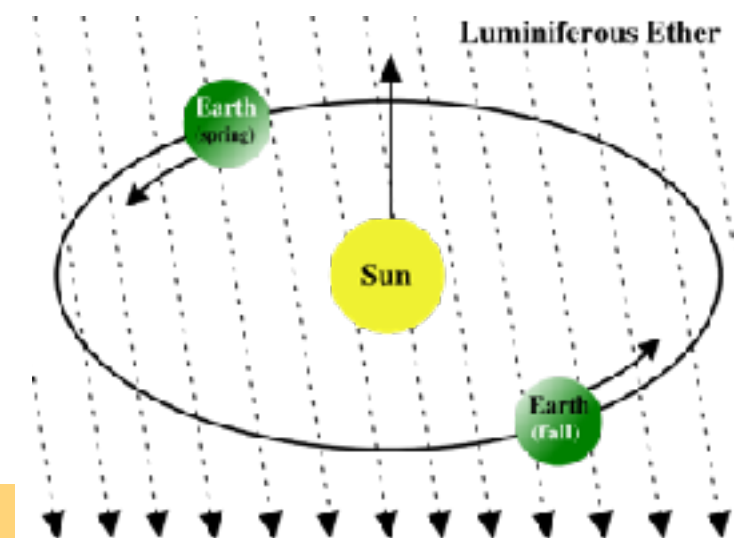
Observação de interferência entre raios de luz que se propagam em direções perpendiculares (supostamente com velocidades diferentes)

Resultado: a velocidade da luz é exatamente a mesma em todas as direções.

Será que a Terra esteve (por acaso!) em repouso relativamente ao éter?

Repetição após meio ano deu o mesmo resultado.

Conclusão: o éter não existe!

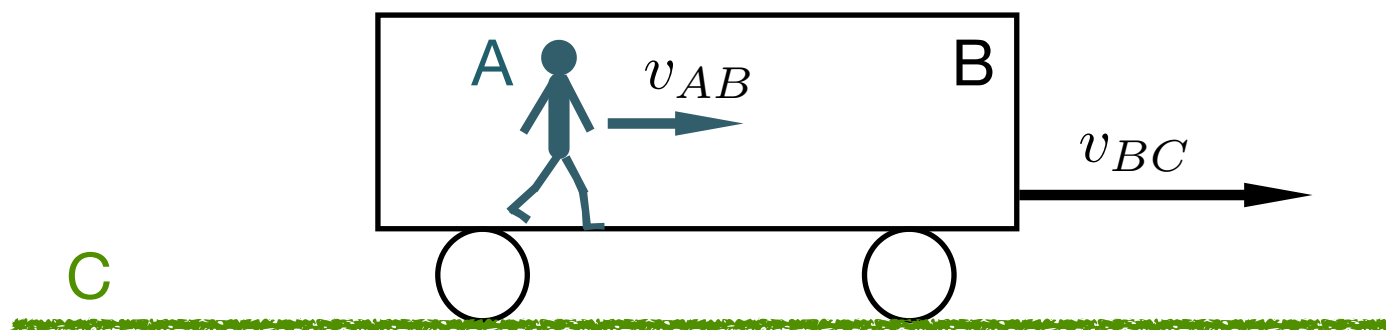


Os postulados de Einstein

Inspirado pela evidência experimental e considerações teóricas, Einstein postulou em 1905:

1. As leis da física são as mesmas em todos os referenciais inerciais.
2. A velocidade da luz no vácuo é a mesma para todos os observadores inerciais, independente do estado de movimento da fonte de luz.

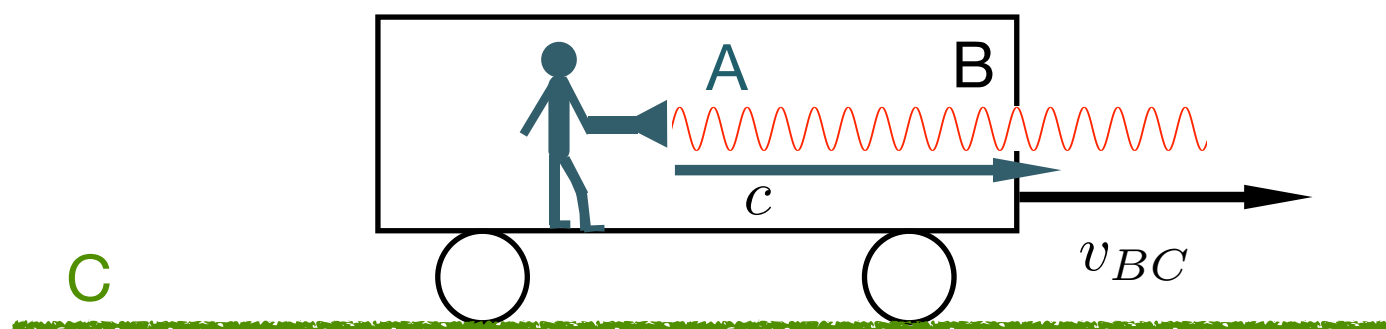
A partir destes postulados, Einstein desenvolveu a [teoria de relatividade restrita](#). O postulado 2 contradiz a regra de adição de velocidades de Galileu (e o senso comum!)



Galileu:

$$v_{AC} = v_{AB} + v_{BC}$$

Velocidade de A no referencial de C



Einstein:

$$v_{AC} = v_{AB} = c$$