

Física Geral I • FIS0703

Aula 20

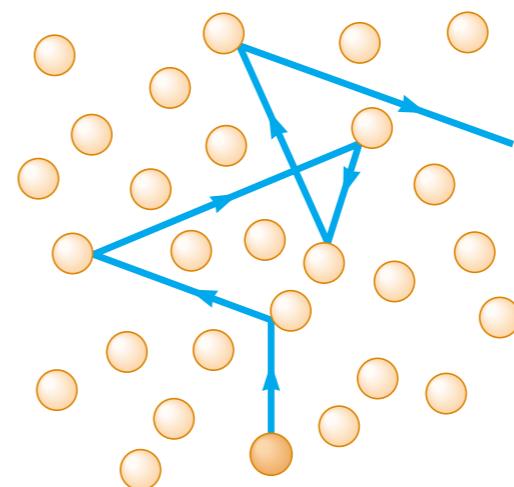
30/11/2016

O percurso livre médio

- As **velocidades rms** das moléculas no ar são da ordem de **centenas de m/s**.
- Mas se abrirmos um frasco com perfume, demora alguns **minutos** até o cheiro enche uma sala. Porque demora tanto tempo?

Percorso típico duma molécula num gás:

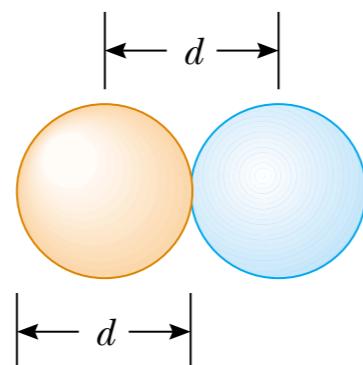
- As moléculas movem-se em linha reta entre colisões.
- O distância média entre colisões é o **percurso livre médio**.



O percurso livre médio

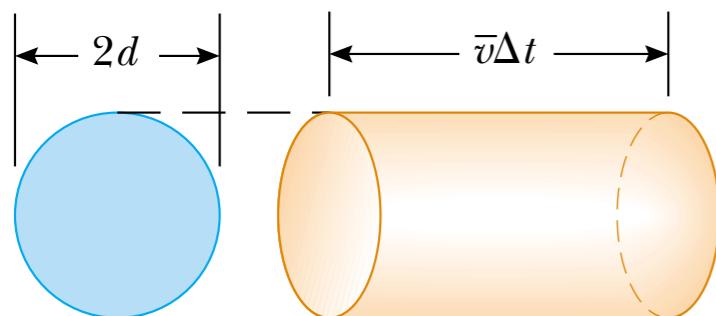
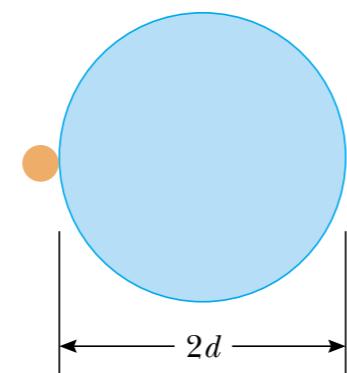
Estimativa:

Colisão entre duas moléculas com diâmetro d .



(As trajetórias são perpendiculares ao plano do quadro)

Colisão equivalente entre uma molécula pontual e outra molécula com diâmetro $2d$.



A molécula $2d$ move-se com velocidade \bar{v} .

Durante Δt vare o volume dum cilindro, $\pi d^2 \bar{v} \Delta t$

O número de moléculas pontuais neste cilindro é $(\pi d^2 \bar{v} \Delta t) n_V$

A molécula $2d$ colide com cada uma destas durante Δt

Percorso livre médio = distância média percorrida durante Δt / número de colisões durante Δt

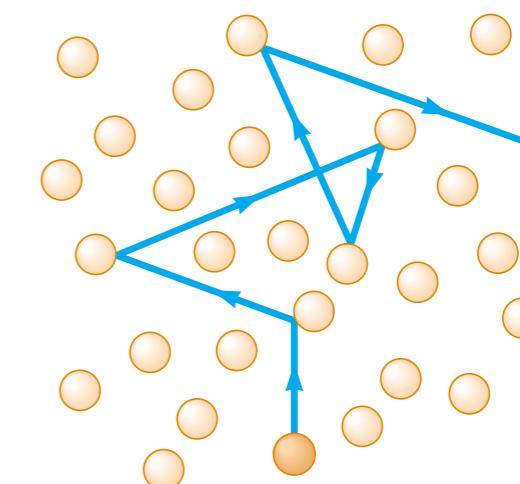
$$\ell = \frac{\bar{v} \Delta t}{(\pi d^2 \bar{v} \Delta t) n_V} = \frac{1}{\pi d^2 n_V}$$

Este cálculo supõe que as moléculas no cilindro **não se movem**.

Com **correção** devido ao movimento das moléculas:

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_V}$$

Frequência das colisões: $f = \frac{\bar{v}}{\ell} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n_V$



Percorso livre médio das moléculas no ar

Exemplo: consideremos ar aproximadamente como moléculas de azoto, N₂, com diâmetro $d=2.00\times10^{-10}$ m, à temperatura do ambiente, 20°C, e a pressão atmosférica.

- (a) Qual é a distância típica que uma molécula percorre antes de colidir com outra molécula?
- (b) Em média, quantas vezes uma molécula colide com outra?

(a) Para determinar n_V aplicamos a lei dos gases ideais $PV = Nk_B T$

$$n_V = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K})} = 2.50 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_V} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(2.00 \times 10^{-10} \text{ m})^2(2.50 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})} = 2.25 \times 10^{-7} \text{ m}$$

(b) $v_{\text{rms}} = 511 \text{ m/s}$ (tabela)

Para a distribuição Maxwell-Boltzmann das velocidades encontrámos

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3k_B T/m} = 1.73\sqrt{k_B T/m}$$

$$\bar{v} = \sqrt{8k_B T/\pi m} = 1.60\sqrt{k_B T/m}$$

$$\bar{v} = \frac{1.60}{1.73} v_{\text{rms}} = 473 \text{ m/s}$$

Frequência das colisões $f = \frac{\bar{v}}{\ell} = \frac{473 \text{ m/s}}{2.10 \times 10^{-7} \text{ m}} = 2.10 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

A segunda lei da termodinâmica

Processos com sentido único

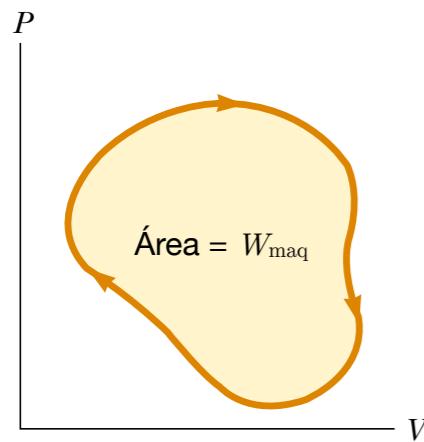
- A [primeira lei da termodinâmica](#) afirma que a energia interna dum sistema pode mudar devido à transferência de energia em forma de calor ou trabalho.
- Mas muitos processos seriam [permitidos pela 1^a lei mas nunca ocorrem na natureza](#).
Por exemplo:
 - Dois objetos com temperaturas diferentes em contacto térmico: calor é sempre transferido do objeto mais quente para o mais frio, nunca no sentido contrário.
 - Um objeto desliza sobre o chão, desacelera devido ao atrito e eventualmente fica parado. Nunca um objeto em repouso começa a acelerar porque converte energia interna do chão para energia cinética.
 - Um gás é libertado dum recipiente pequeno e preenche uma sala. Nunca o gás numa sala espontaneamente volta ao recipiente.
- Em todos estes casos trata-se de [processos irreversíveis](#), que decorrem apenas em um sentido.
- Limitação do rendimento de [máquinas térmicas](#): não é possível construir uma máquina que [ciclicamente](#) apenas recebe calor e o converte em trabalho.

Máquinas térmicas

Uma **máquina térmica** é um dispositivo que opera em ciclos:

1. Calor é transferido para a máquina dum reservatório quente à temperatura T_q .
2. A máquina realiza o trabalho W_{maq} .
3. Calor é transferido pela máquina para um reservatório frio à temperatura T_f .

Ciclo: $\Delta E_{\text{int}} = 0$ $\Delta E_{\text{int}} = |Q_q| - |Q_f| - W_{\text{maq}}$



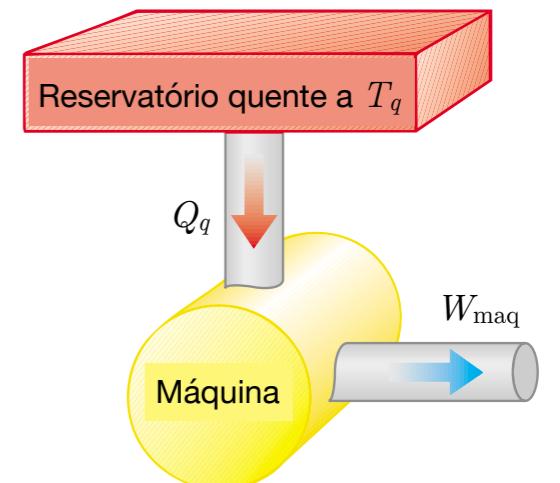
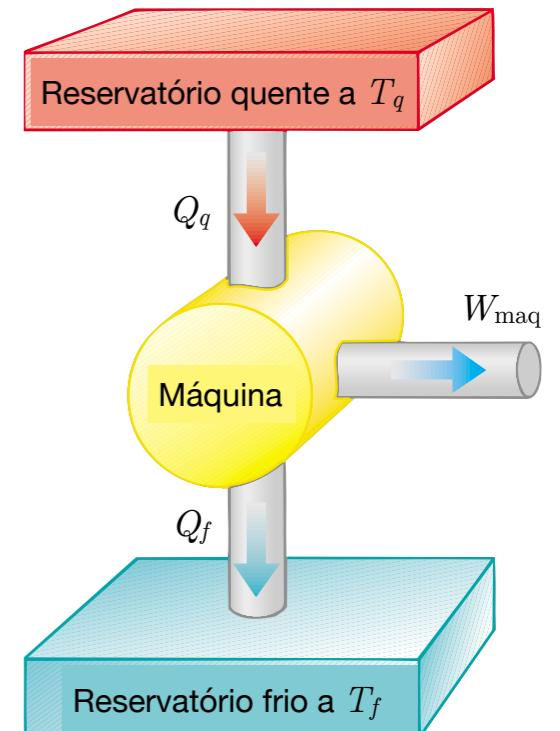
Rendimento:

$$e = \frac{W_{\text{maq}}}{|Q_q|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|}$$

Uma máquina térmica teria um rendimento de 100% apenas se $Q_f = 0$.

Segunda lei da termodinâmica (versão de Kelvin-Planck):

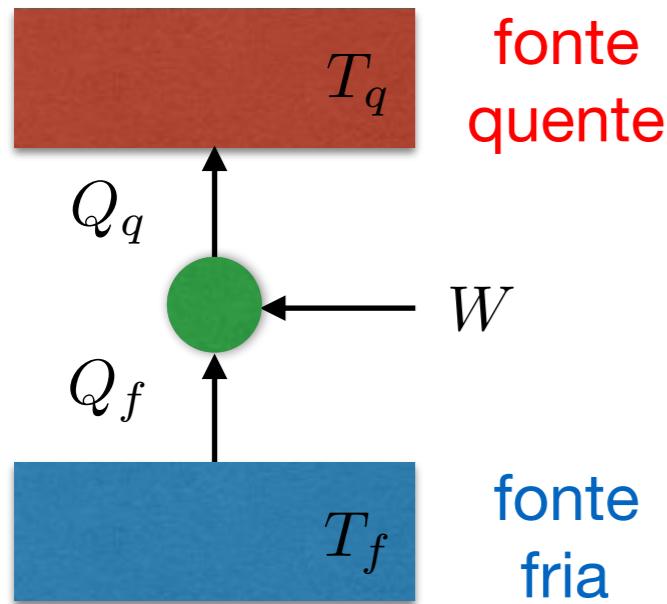
Uma máquina térmica cíclica cujo único efeito é de extrair calor dum reservatório e de realizar trabalho é impossível.



Uma máquina impossível

Bombas de calor e frigoríficos

- Uma bomba de calor transfere energia dum reservatório frio para um reservatório quente.
- Para que isso seja possível, trabalho tem de ser realizado na máquina.



Exemplos: ar condicionado, frigoríficos

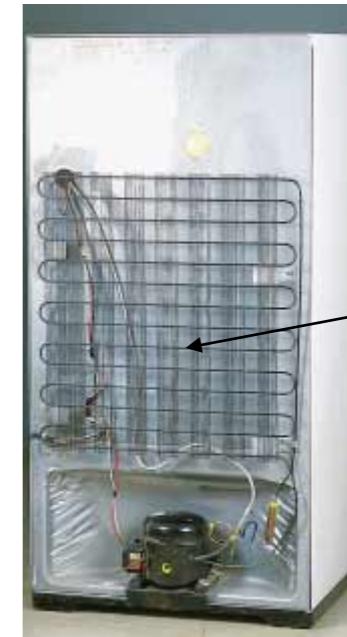
Rendimento (eficiência) dum frigorífico:

$$e = \frac{|Q_f|}{W} = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|}$$

Outros indicadores:

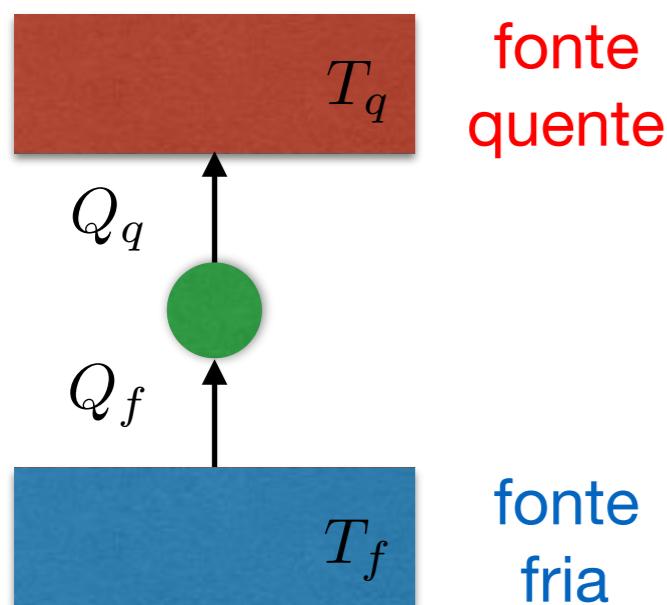
COP: Coefficient Of Performance

EER: Energy Efficiency Ratio



Grelha de dissipação atrás dum frigorífico.

Uma máquina impossível:



- Uma bomba de calor perfeita transferia calor da fonte fria para a fonte quente sem que trabalho seria realizada nela.
- Mas uma máquina deste tipo violava a 2^a lei da termodinâmica.

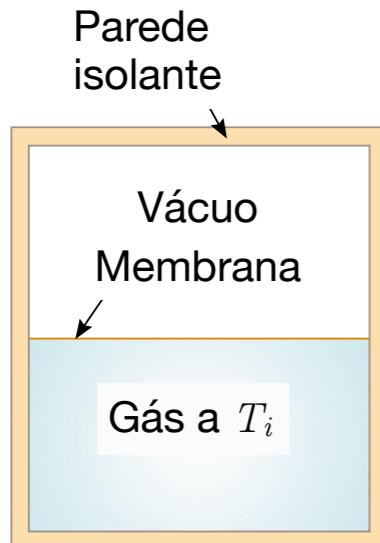
Segunda lei da termodinâmica (versão de Clausius):

Uma máquina térmica cíclica cujo único efeito é de transferir calor dum objeto mais frio para outro mais quente sem receber energia em forma de trabalho é impossível.

Processos reversíveis e irreversíveis

- ▶ **Processos reversíveis:** o sistema percorreu o caminho $i \rightarrow f$, e é possível percorrer $f \rightarrow i$ ao longo do mesmo caminho (num diagrama PV) no sentido contrário. Em qualquer ponto do caminho, o sistema encontra-se em equilíbrio.
- ▶ Processos que não satisfazem estas condições são **processos irreversíveis**.
- ▶ Nenhum processo que decorre na natureza é rigorosamente reversível.

Exemplo: expansão adiabática livre dum gás.



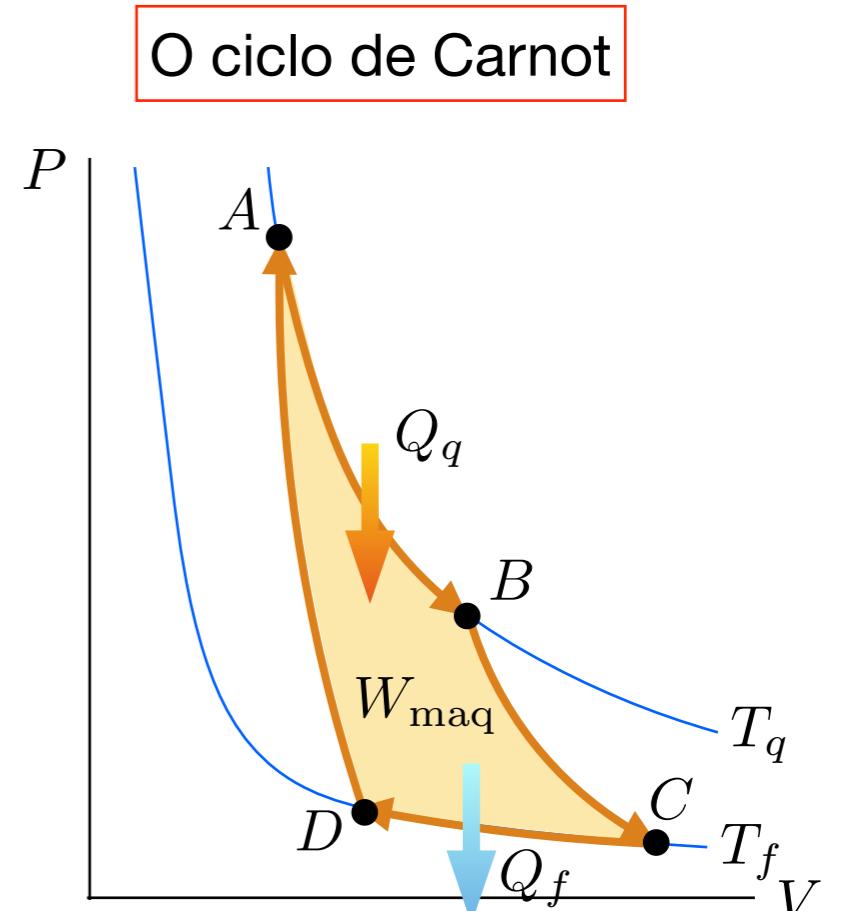
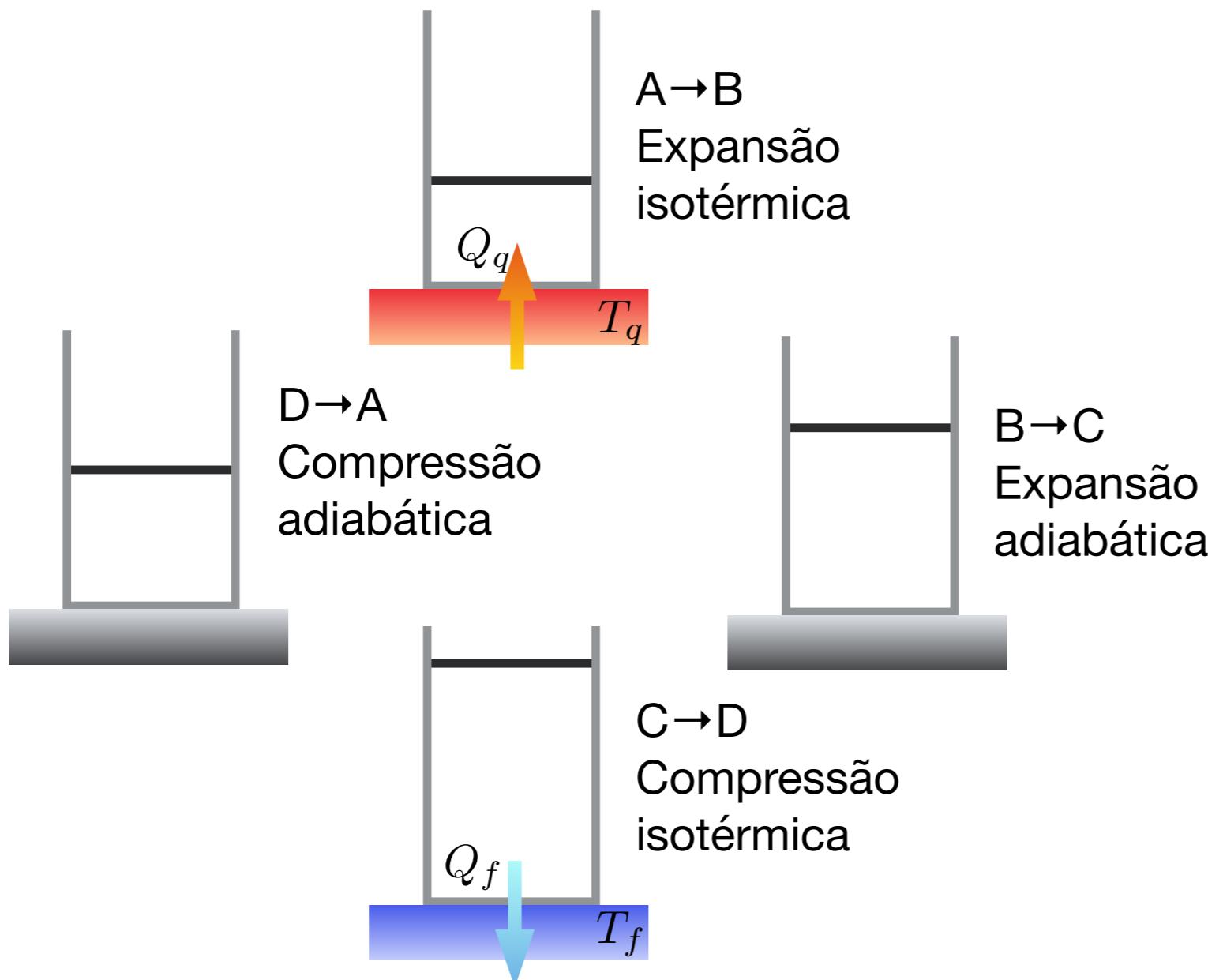
- ▶ A membrana é retirada, e o gás expande-se ($W=0$ e $Q=0$). O sistema mudou, mas não a vizinhança.
- ▶ Para regressar ao estado inicial:
 - Comprimir o gás com um pistão requer trabalho (muda a vizinhança), e por cima a temperatura do gás aumenta.
 - Contacto com um reservatório frio pode diminuir a temperatura para T_i , mas calor é transferido para a vizinhança.
 - Usar esta energia para压缩 o gás? A segunda lei na versão de Kelvin-Planck diz que o calor não pode ser transformado totalmente em trabalho.
- ▶ Para além disso, o sistema não se encontra em equilíbrio entre i e f (o caminho nem sequer pode ser representado num diagrama PV)

Processos reais podem ser **aproximadamente reversíveis** quando decorrem muito devagar. Efeitos dissipativos (atrito, turbulência) devem estar ausentes.

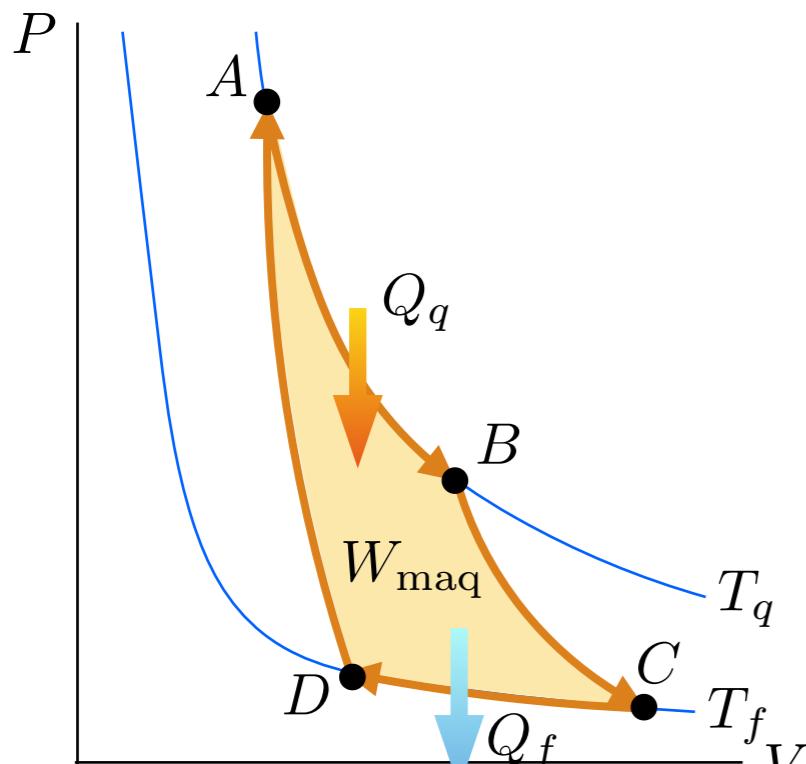
A máquina de Carnot

Sadi Carnot (1824): descreveu uma máquina térmica que opera num ciclo (ideal) reversível entre dois reservatórios de energia, e que tem o melhor rendimento possível.

Teorema: nenhuma máquina térmica que opera entre dois reservatórios de energia pode ser mais eficiente do que uma máquina de Carnot com os mesmos reservatórios.



O rendimento do ciclo de Carnot



O **trabalho total** realizado num ciclo é a área incluída pelo caminho ABCDA.

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \quad \longrightarrow \quad W_{\text{maq}} = |Q_q| - |Q_f|$$

$$e = \frac{W_{\text{maq}}}{|Q_q|} = \frac{|Q_q| - |Q_f|}{|Q_q|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|}$$

Para o ciclo de Carnot:

$$\boxed{\mathbf{A \rightarrow B:} \quad \Delta E_{\text{int}} = 0 \quad |Q_q| = |-W_{AB}| = nRT_q \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

$$\boxed{\mathbf{C \rightarrow D:} \quad |Q_f| = |-W_{CD}| = nRT_f \ln \frac{V_C}{V_D}}$$

$$\begin{aligned} \boxed{\mathbf{B \rightarrow C:} \quad T_q V_B^{\gamma-1} = T_f V_C^{\gamma-1}} \\ \boxed{\mathbf{D \rightarrow A:} \quad T_q V_A^{\gamma-1} = T_f V_D^{\gamma-1}} \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} \quad \longrightarrow \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{|Q_f|}{|Q_q|} = \frac{T_f}{T_q} \frac{\ln(V_C/V_D)}{\ln(V_B/V_A)} = \frac{T_f}{T_q}$$

O rendimento da máquina de Carnot:

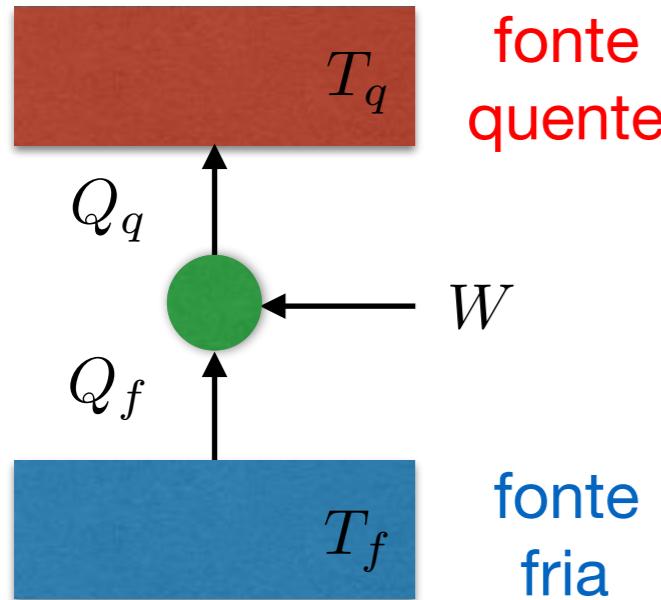
$$e_C = 1 - \frac{T_f}{T_q}$$

Uma consequência: todas as máquinas de Carnot entre T_f e T_q têm o mesmo rendimento.

Outra consequência: $e_C < 1$ ($e_C = 1$ requereria $T_f = 0$, o que também não é possível.)

A máquina de Carnot como bomba de calor

- O ciclo de Carnot é reversível.
- A operação da máquina de Carnot no sentido inverso fornece a **bomba de calor mais eficiente possível**.



Rendimento (no modo de aquecimento):

$$COP = \frac{|Q_q|}{W} = \frac{|Q_q|}{|Q_q| - |Q_f|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_f|}{|Q_q|}} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_q}} = \frac{T_q}{T_q - T_f}$$

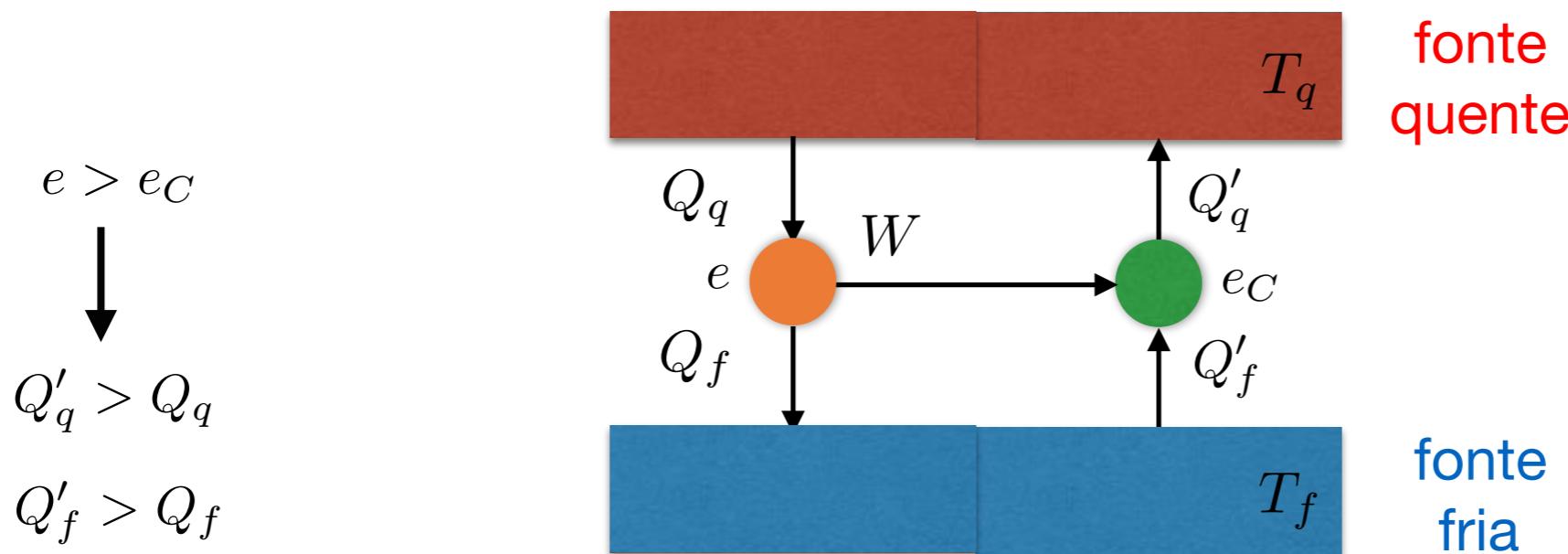
Rendimento (no modo de arrefecimento):

$$EER = \frac{|Q_f|}{W} = \frac{|Q_f|}{|Q_q| - |Q_f|} = \frac{1}{\frac{|Q_q|}{|Q_f|} - 1} = \frac{1}{\frac{T_q}{T_f} - 1} = \frac{T_f}{T_q - T_f}$$

A máquina de Carnot

Teorema: nenhuma máquina térmica que opera entre dois reservatórios de energia pode ser mais eficiente do que uma máquina de Carnot com os mesmos reservatórios.

- **Admitamos** que existe uma máquina térmica mais eficaz do que a de Carnot, com eficácia $e > e_C$
- A máquina de Carnot é reversível -> pode ser operada em modo inverso (refrigeração), onde o trabalho usado é aquele produzido pela máquina mais eficaz
- A combinação das duas máquinas atua como uma única máquina que transfere calor da fonte fria para a fonte quente sem realização de trabalho externo.
- Mas isto não é possível pela 2^a lei da termodinâmica. Conclusão: uma tal máquina com melhor rendimento não pode existir.



A entropia

Existe uma **variável de estado** estreitamente ligada à segunda lei da termodinâmica: **a entropia**.

- A entropia é uma grandeza bastante abstracta.
- Mas tem uma **interpretação microscópica** relativamente simples.
- A entropia foi **introduzida** primeiro ao nível macroscópico por **Clausius** (1865).

Consideremos um **processo infinitesimal reversível** de um equilíbrio para outro:

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

Alteração infinitesimal da entropia S

dQ_r o calor transferido ao longo dum **caminho reversível**.

A temperatura T é constante durante o processo infinitesimal.

Alteração da entropia num **processo finito**:

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ_r}{T}$$

- ΔS é igual para **todos** os caminhos $i \rightarrow f$!
- ΔS pode ser calculado para **qualquer caminho reversível** $i \rightarrow f$ (mesmo quando o processo real é irreversível!).
- ΔS depende apenas dos estados i e f (variável de estado).

Alteração da entropia na fusão

Exemplo: Um sólido com calor latente de fusão L_f derrete à temperatura da fusão T_f . Calcule a alteração da entropia quando uma massa m da substância derrete.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_r}{T} = \frac{1}{T_f} \int_i^f dQ_r = \frac{Q_r}{T_f} = \frac{mL_f}{T_f}$$

Repare que sempre $\Delta S > 0$.

A entropia no ciclo de Carnot

Durante um ciclo de Carnot, as transferências de energia (calor) ocorrem apenas nas partes isotérmicas.

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

Para o ciclo de Carnot encontrámos

$$\frac{|Q_f|}{|Q_q|} = \frac{T_f}{T_q} \quad \rightarrow \quad \frac{|Q_q|}{T_q} = \frac{|Q_f|}{T_f} \quad \rightarrow \quad \Delta S = 0$$

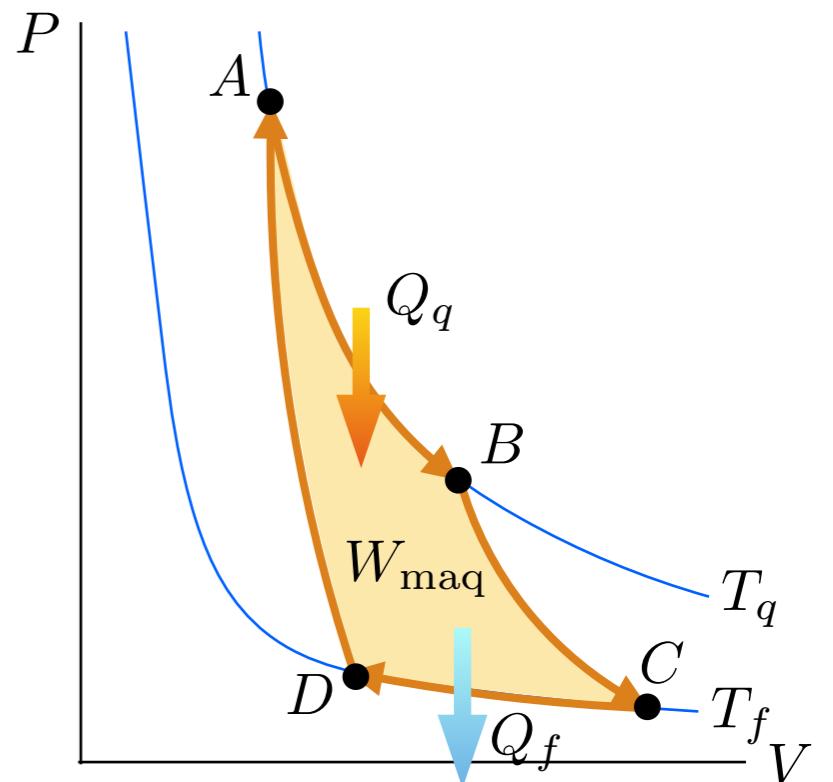
Porque a entropia é uma variável de estado, este resultado vale também para [qualquer processo cíclico reversível](#).

Esta condição pode ser escrita em geral como

$$\oint \frac{dQ_r}{T} = 0$$

↑

Integração ao longo dum caminho fechado (ciclo)



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.