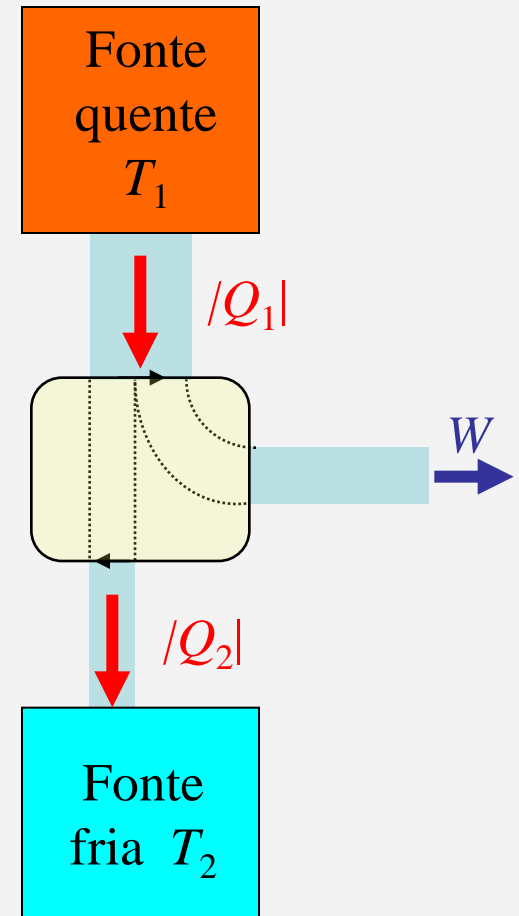
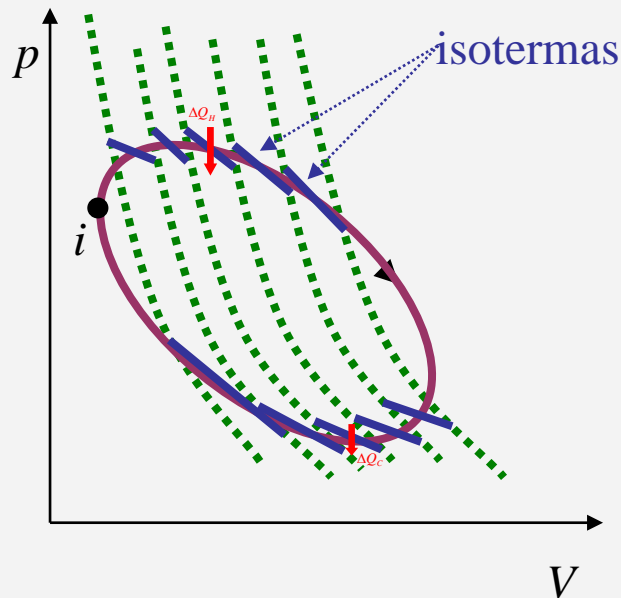


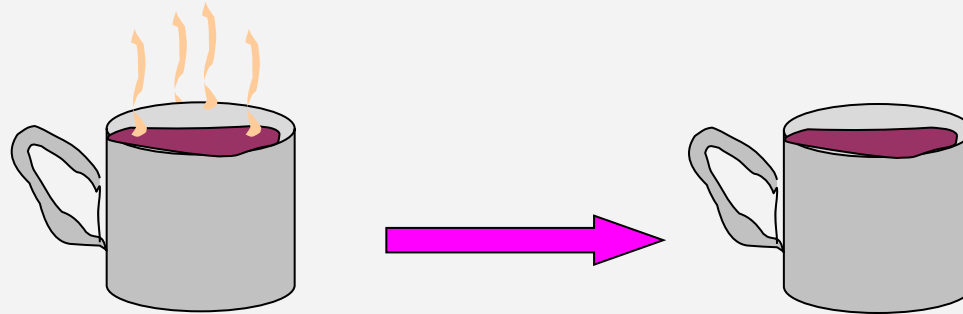
# Aula-12

## Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica - 1

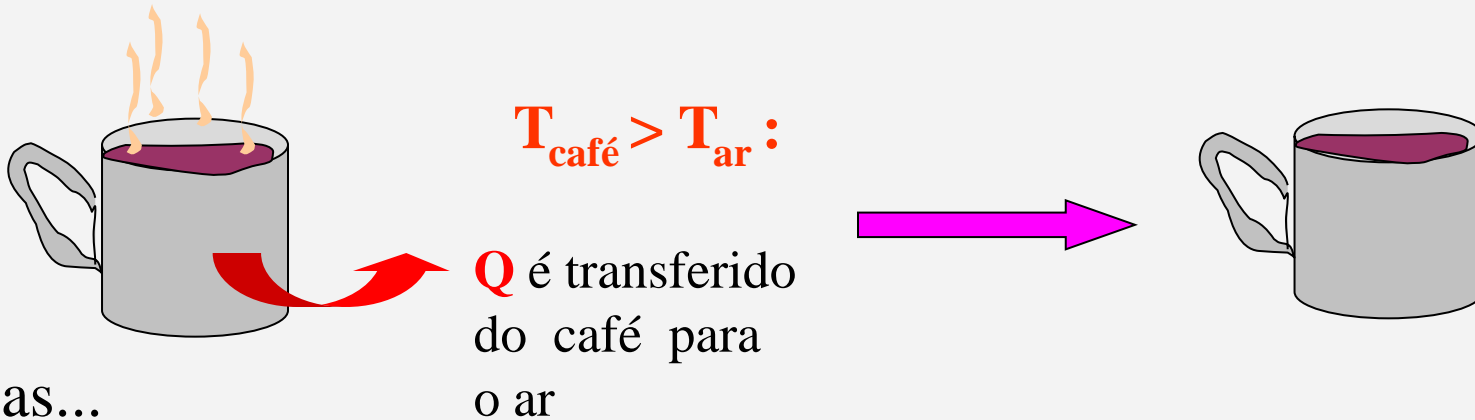


Física Geral II - F 228  
1º semestre, 2021

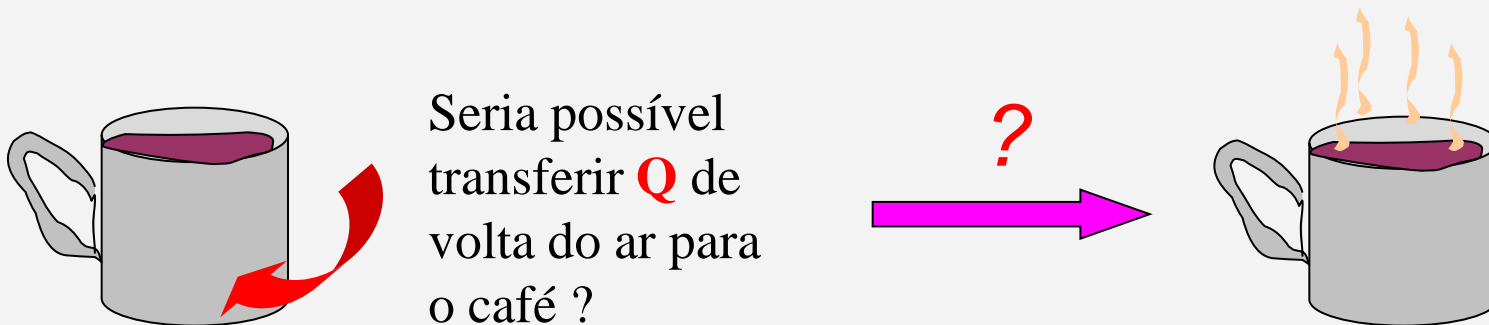
# Uma situação bem conhecida (Café que esfria):



Explicação:



Mas...



## Outros casos conhecidos:

- Um balão estoura e o gás He se mistura no ar...
- Um copo cai e se quebra em muitos pedaços...
- Um corpo é freado pelo atrito e aquece...

*Seria possível reverter estes processos ?*

Em todos os casos: **A energia é conservada;**  
mas *nenhum destes processos pode ser revertido!*



**IRREVERSIBILIDADE** (A seta do tempo!)

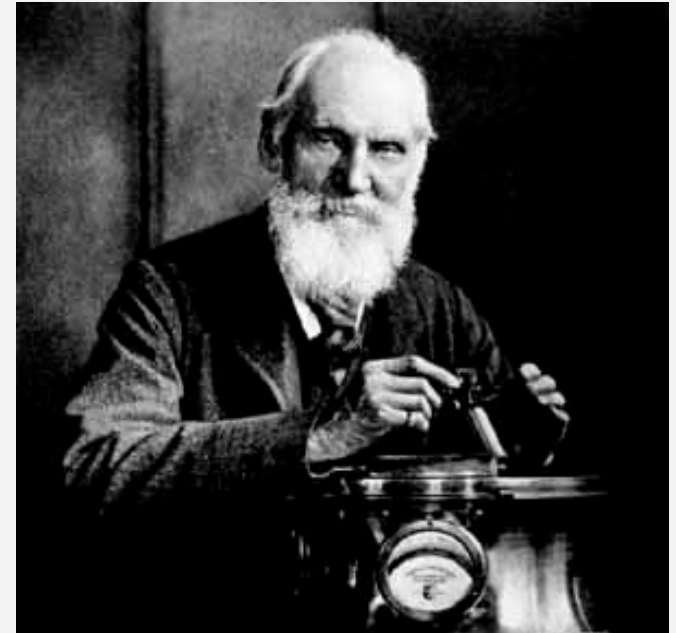


**2ª Lei da Termodinâmica (Entropia)**

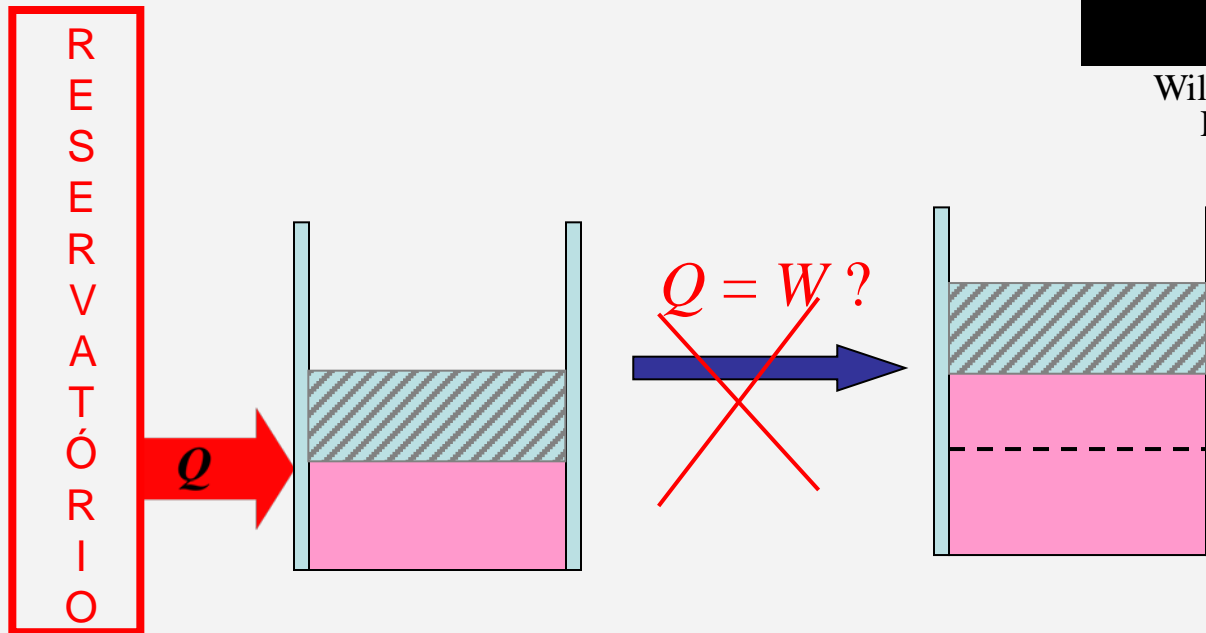
# A segunda lei da Termodinâmica

## O enunciado de Kelvin (K):

É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.



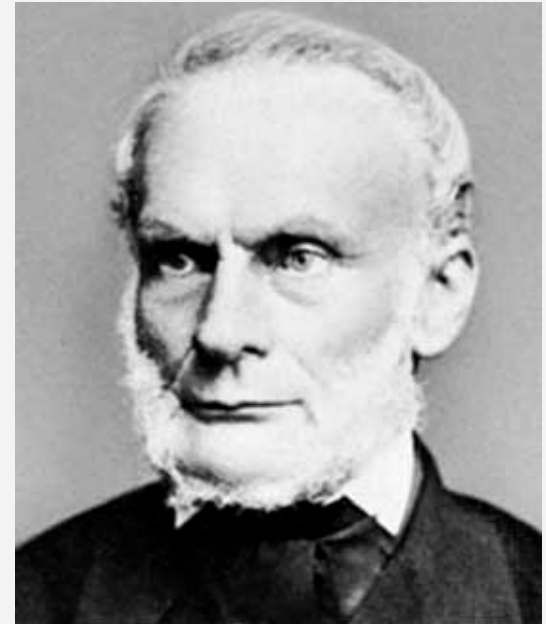
William Thomson (Lorde Kelvin)  
Físico Irlandês, 1824 -1907



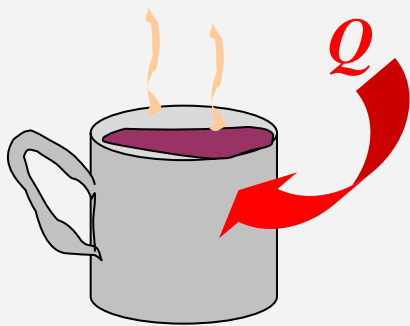
# A segunda lei da Termodinâmica

## O enunciado de Clausius:

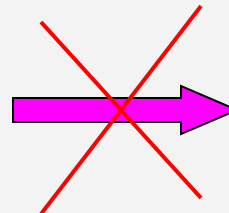
É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.



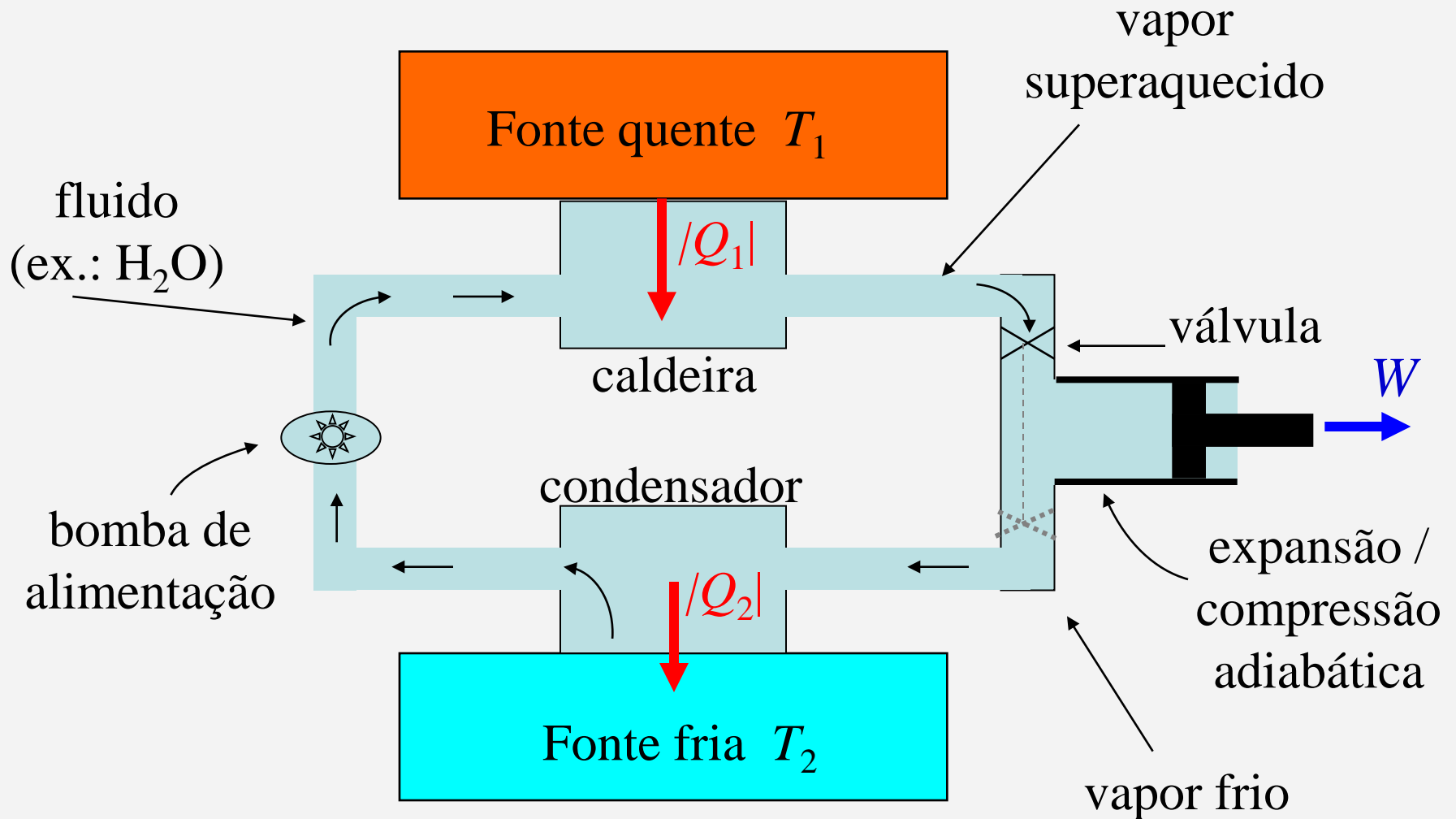
Rudolf Clausius – Físico Alemão  
1822 - 1888



É impossível transferir  $Q$  de volta, do ar para o café.



# Máquina Térmica



*Ex.: Máquina a vapor – James Watt – Reino Unido, 1776*

# Máquina térmica

O diagrama (simplificado) ao lado representa o **processo cíclico** de uma máquina térmica, com  $T_1 > T_2$

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$

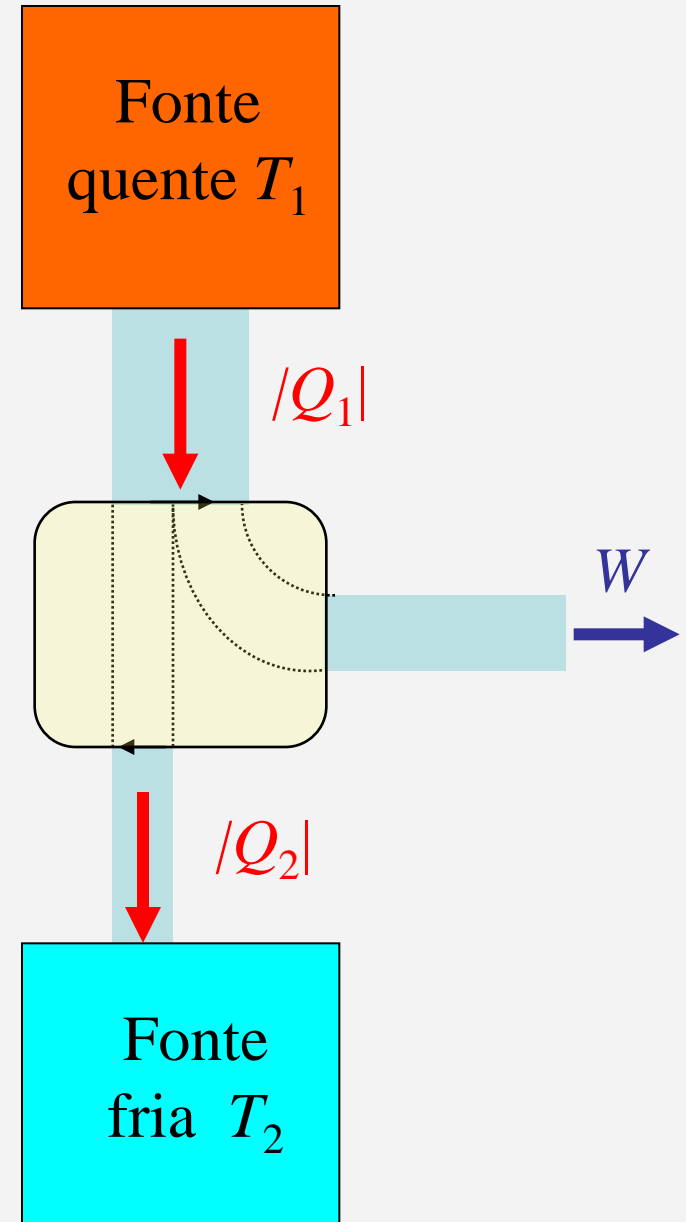


$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \rightarrow W = Q_1 + Q_2$$

Como:  $Q_1 > 0$ ,  $Q_2 < 0$  e  $W > 0$



$$W = |Q_1| - |Q_2|$$



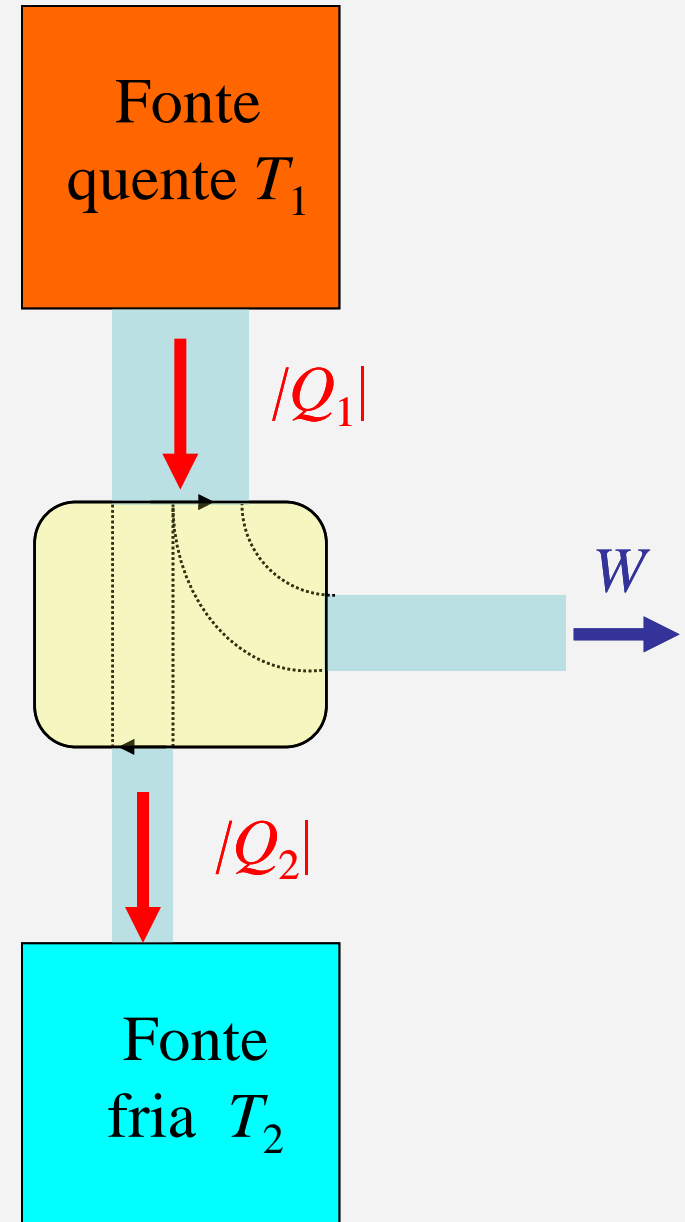
# Máquina térmica

O rendimento (ou eficiência) de uma máquina térmica:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{\text{trabalho executado}}{\text{calor absorvido}}$$

$$\downarrow \quad W = |Q_1| - |Q_2|$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}} \quad (\eta < 1)$$





# A máquina de Carnot (Ideal!)



N. L. Sadi Carnot – Eng. Francês  
1796 - 1832

Dadas uma fonte quente e uma fonte fria, qual é o **máximo rendimento** que se pode obter de uma **máquina térmica** operando entre elas?



**Processos reversíveis**

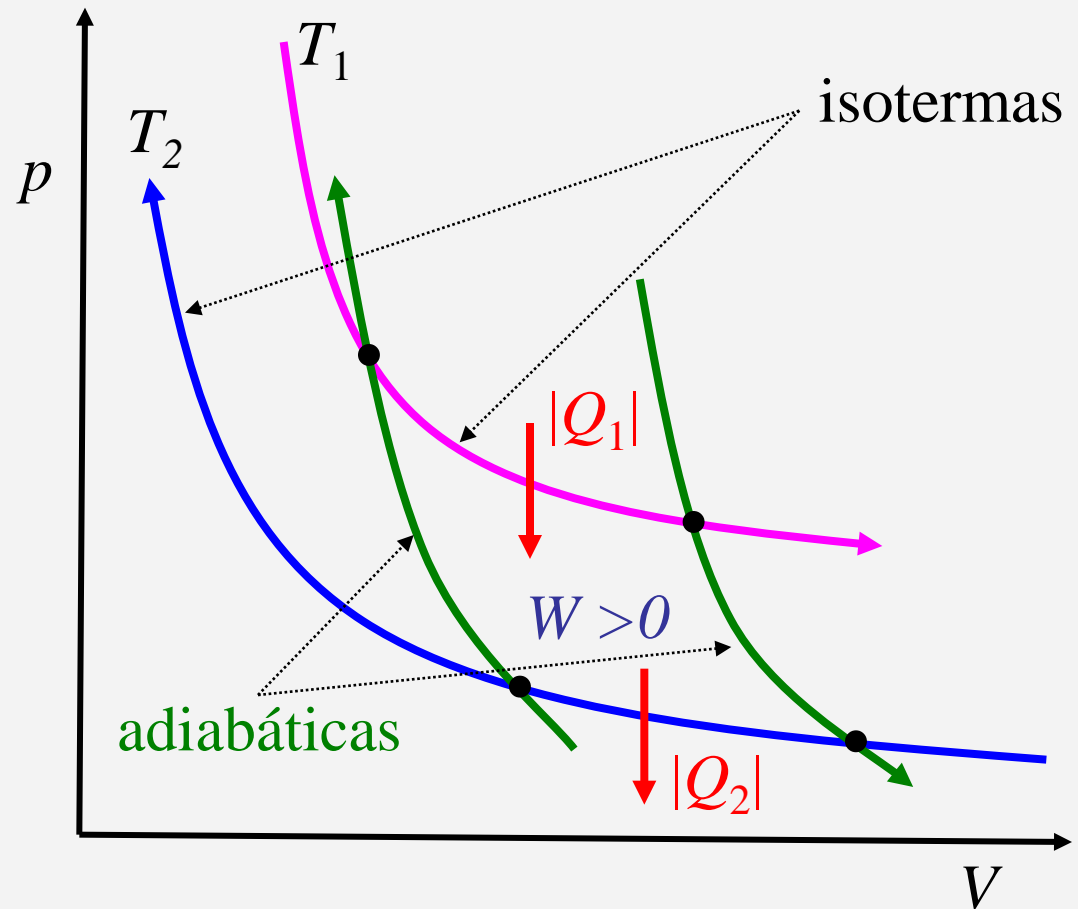
**Nas máquinas térmicas reais:**

- Existência de **atrito** reduz o rendimento pois a **energia mecânica** se transforma **irreversivelmente em calor**.
- Corpos a temperaturas diferentes, se postos em contato, **transferem calor** de um para o outro **irreversivelmente**.

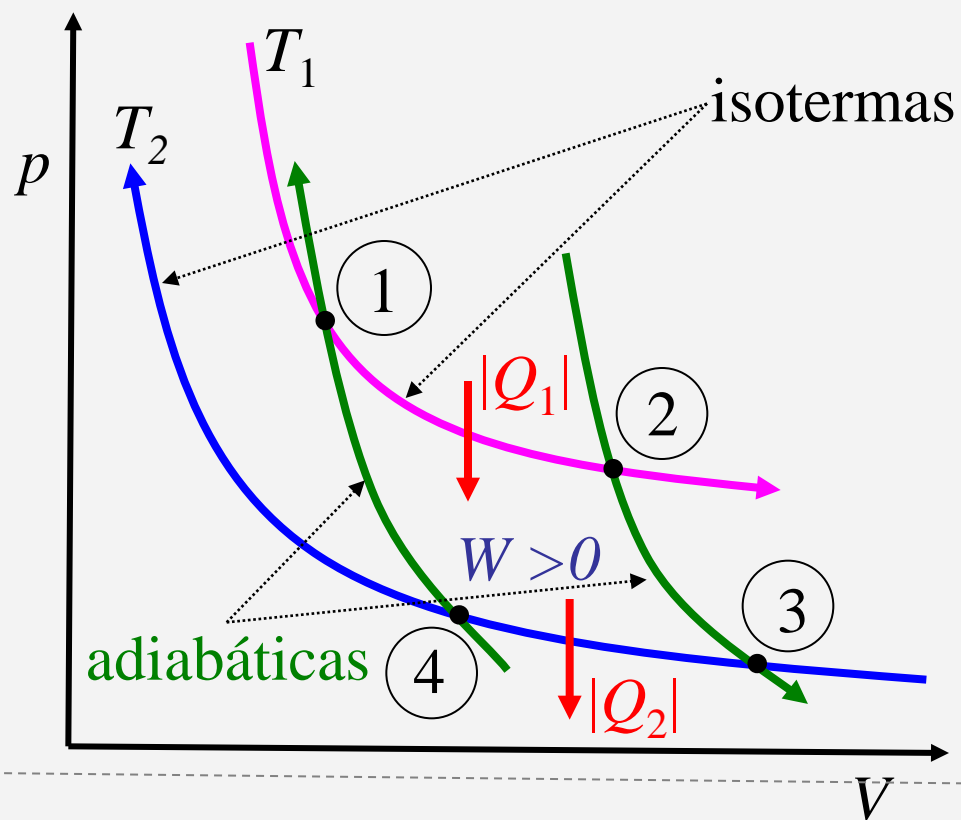
# O ciclo de Carnot (1824)

- Substância de trabalho:  
**Fluido Ideal;**
- A troca de calor deve ser feita isotermicamente;
- Mudanças de temperatura devem ser feitas adiabaticamente;
- Nenhuma máquina térmica pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot entre as mesmas temperaturas.

Ciclo reversível:



Implementação



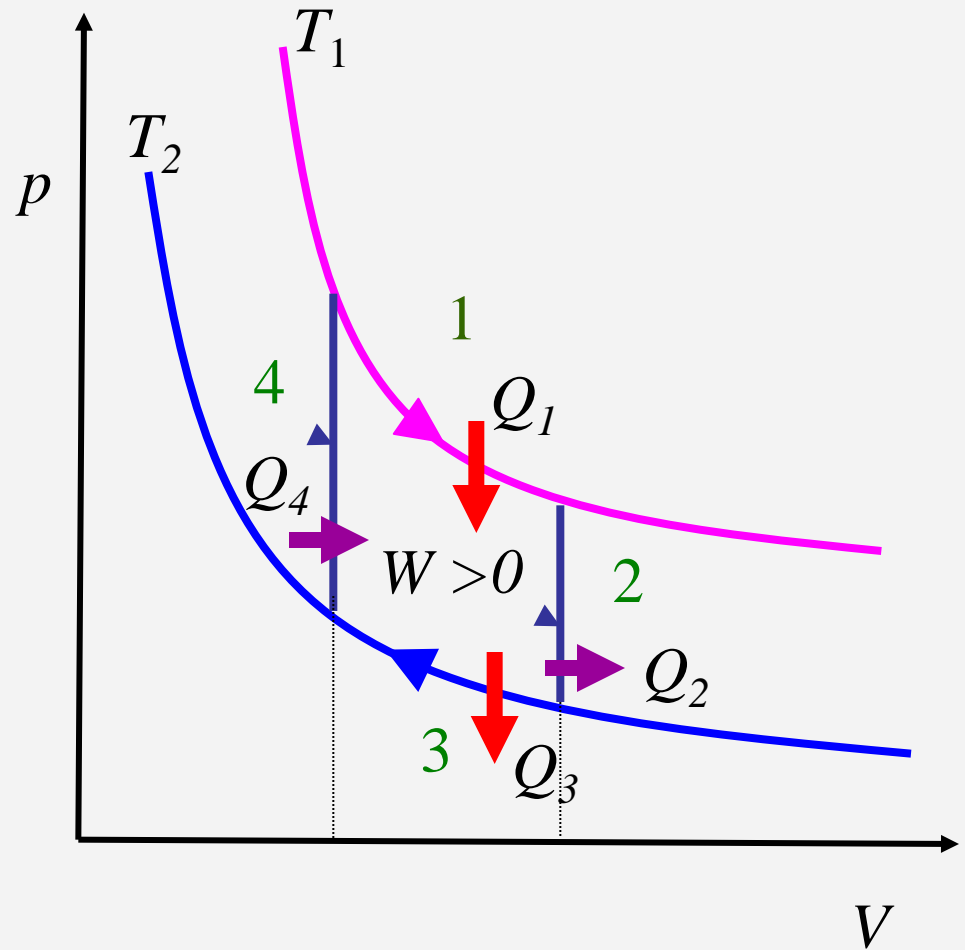
# Outros Ciclos

## Máquina de Stirling Ideal



- 1 : Expansão Isotérmica
- 2 : Resfriamento Isovolumétrico
- 3 : Compressão Isotérmica
- 4 : Aquecimento Isovolumétrico

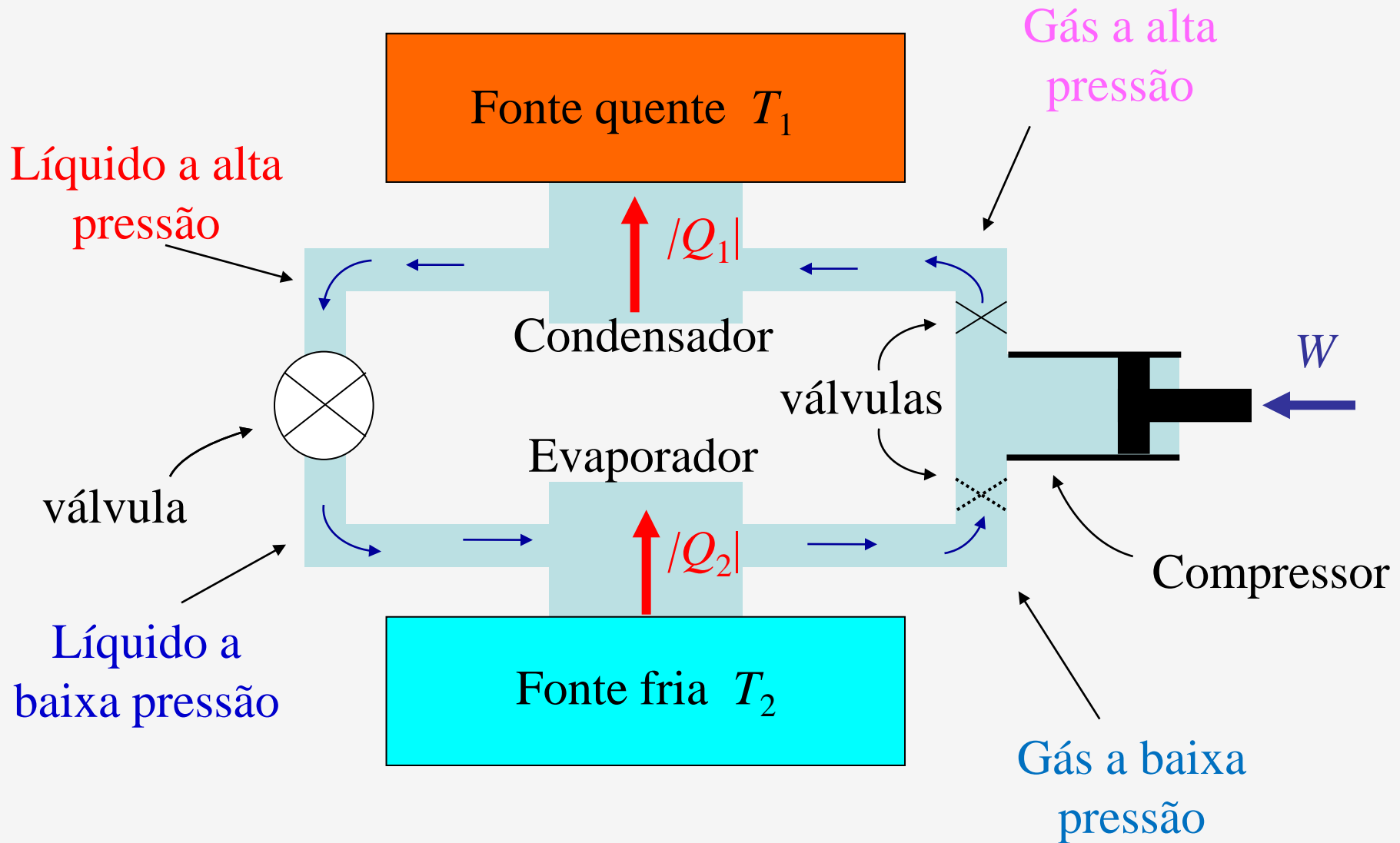
$Q_2$  e  $Q_4$ : Trocas de Calor com temperatura variável



Reversível! :  $\Delta T$  lenta

$$\eta_{Stirling} < \eta_{Carnot}$$

# Refrigerador



# Refrigerador

O diagrama ao lado representa o processo cíclico de um refrigerador e  $T_1 > T_2$

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$

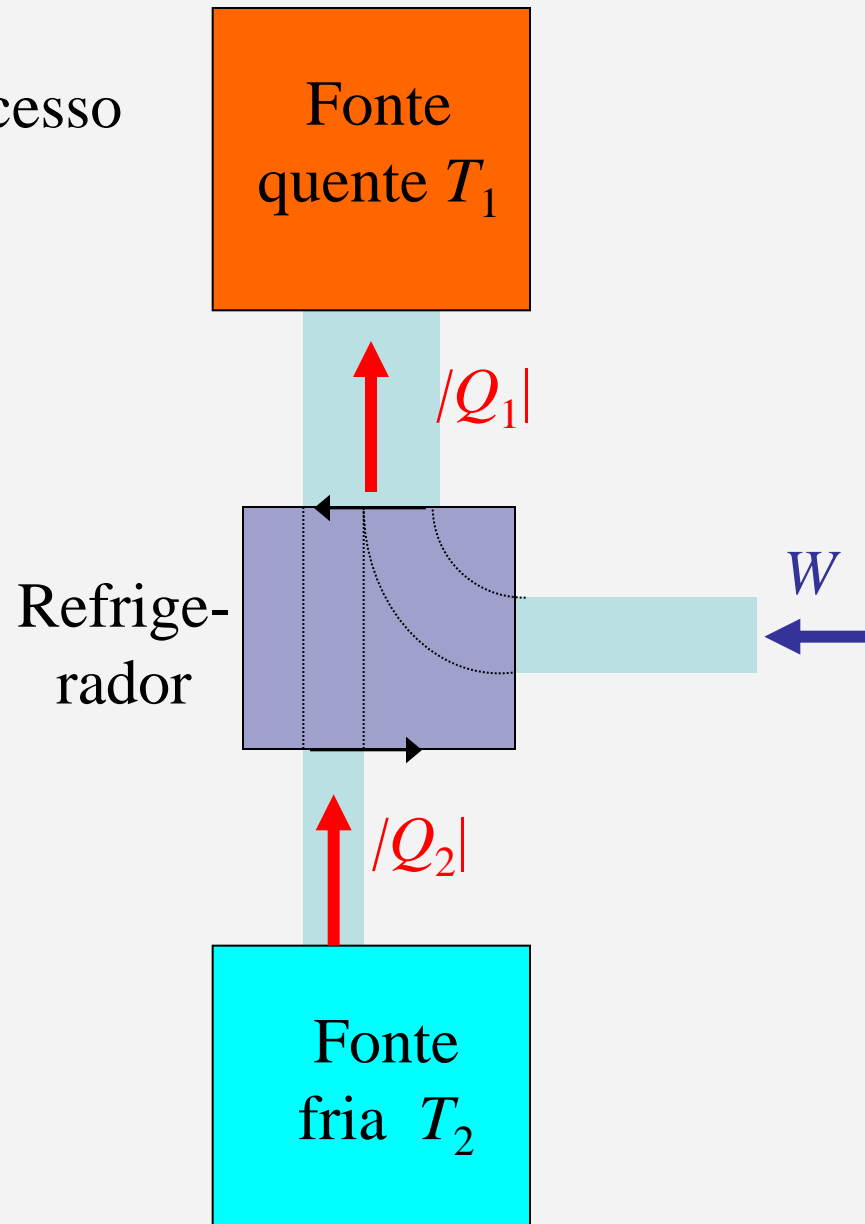


$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \rightarrow W = Q_1 + Q_2$$

Como  $Q_1 < 0$ ,  $Q_2 > 0$ ,  $W < 0$   
e  $|Q_1| > |Q_2|$



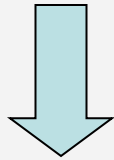
$$|W| = |Q_1| - |Q_2|$$



# Refrigerador

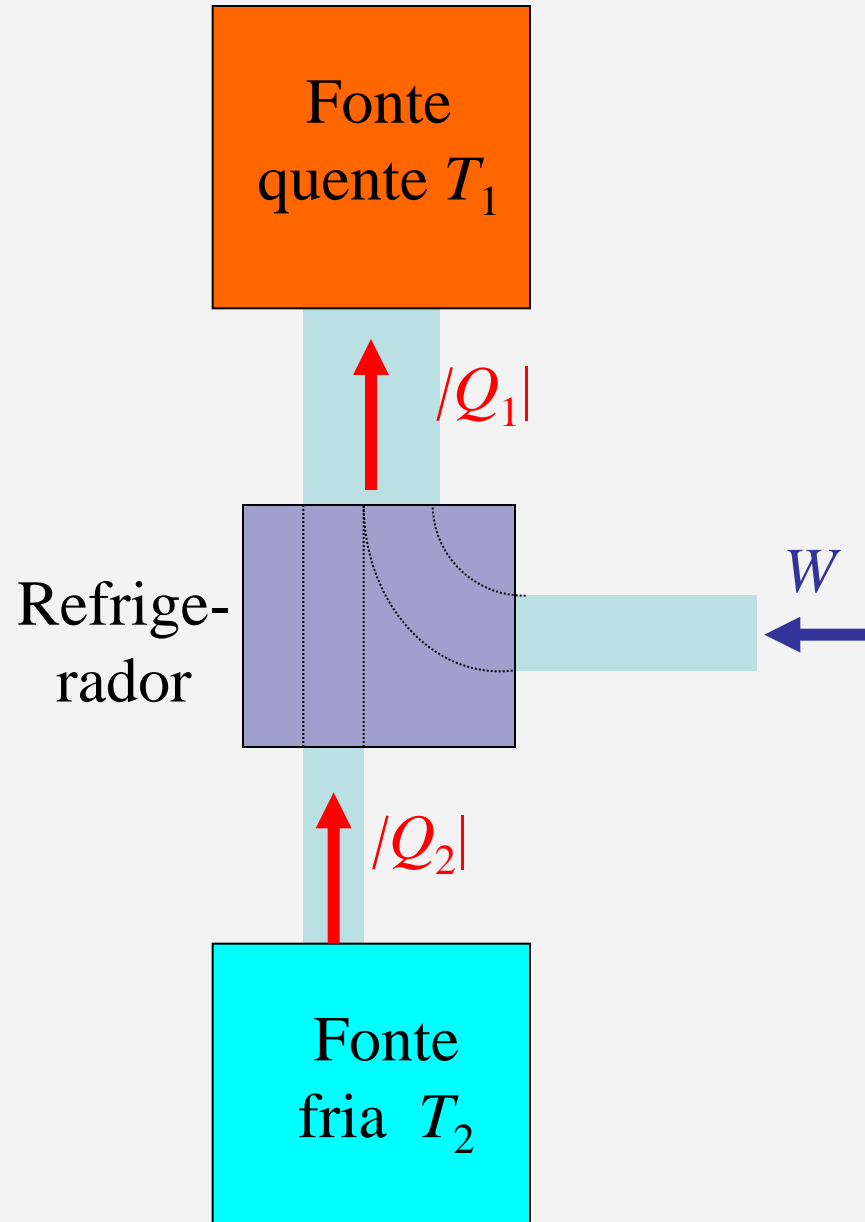
O coeficiente de desempenho  
de um refrigerador

$$\kappa = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{\text{calor absorvido}}{\text{trabalho fornecido}}$$



$$\kappa = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

$$(0 < \kappa < \infty)$$



# Exemplo

Um refrigerador ideal com coeficiente de desempenho 4,7 extrai calor de um recipiente frio à taxa de 250 J/ciclo.

a) Qual o trabalho necessário, por ciclo, para manter o refrigerador em funcionamento?

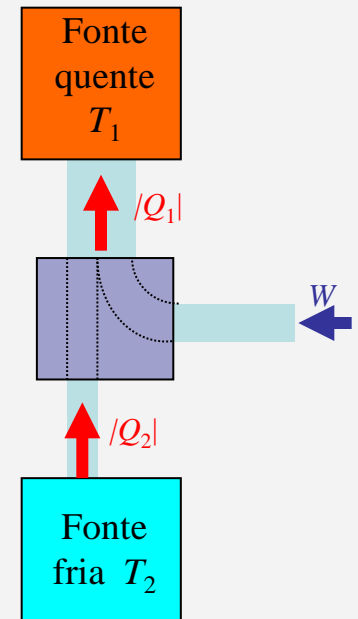
$$\kappa = \frac{|Q_2|}{|W|} \quad |W| = \frac{|Q_2|}{\kappa} = \frac{250 \text{ J}}{4,7} = 53 \text{ J}$$

b) Qual o calor entregue ao meio ambiente por ciclo?

$$\Delta E_{\text{int}} = (|Q_1| - |Q_2|) - |W|$$

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \quad \text{em um ciclo:}$$

$$|Q_1| = |Q_2| + |W| = 53 \text{ J} + 250 \text{ J} = 303 \text{ J}$$





# A escala termodinâmica de temperatura

- Em sua máquina ideal Carnot demonstrou que a quantidade de calor fornecida pela fonte de aquecimento e a quantidade cedida à fonte de resfriamento são proporcionais às suas temperaturas absolutas:

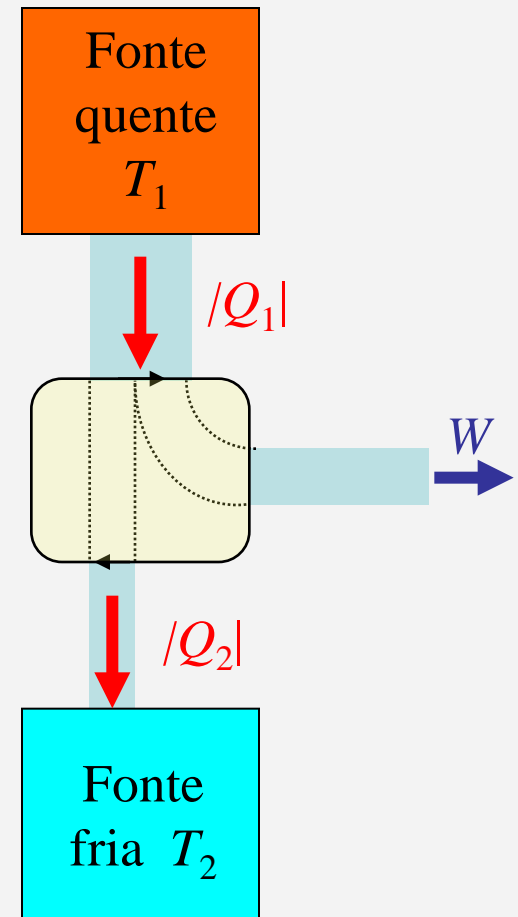
*(Forma final dada por Kelvin ~ 1848)*

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$$

O rendimento será:  $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

- Se:  $\eta = 1 \rightarrow T_2 = 0$  pois:  $T_1 < \infty$

➡ Todo o calor vindo da fonte quente seria transformado em trabalho ! **Contrário à 2ª Lei!**



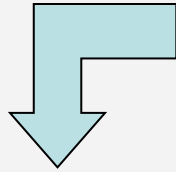
$$W = |Q_1| - |Q_2|$$

- Conclui-se que o zero absoluto não é possível para um sistema físico.

# A escala termodinâmica de temperatura

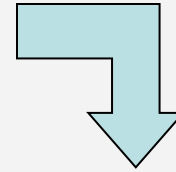
Em processos reversíveis (fluido ideal):

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$$



Máquina de Carnot

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$




Refrigerador de Carnot

$$\kappa = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## Exemplo:

Qual o rendimento máximo teórico de uma máquina de Carnot, cujo fluido entra a 560°C e abandona o ciclo a 200°C ?

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$


$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \eta = 1 - \frac{(200 + 273)\text{K}}{(560 + 273)\text{K}} \\ \eta = 1 - 0,567 \\ \eta = 0,432 \Rightarrow 43,2\% \end{array} \right.$$

Se:

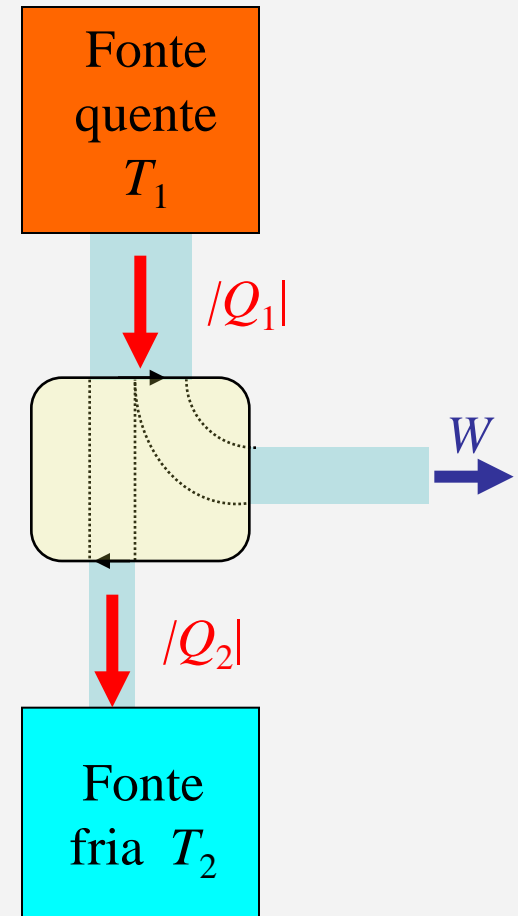
$$T_1 = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$$



$$\eta = 1 - \frac{323}{1073}$$

$$\eta \approx 0,70 \rightarrow 70\%$$



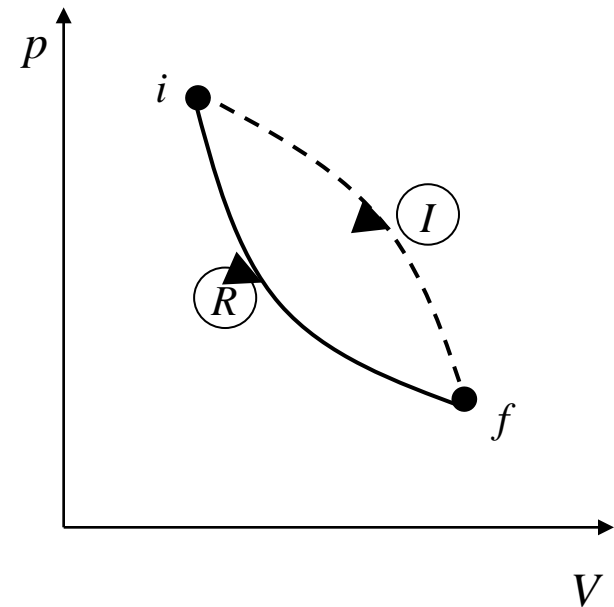
# Entropia ( $S$ )

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

(Clausius – 1854)

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T}$$

\*



\* Teorema de Clausius  $\longrightarrow$  mais adiante...

# Entropia ( $S$ )

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

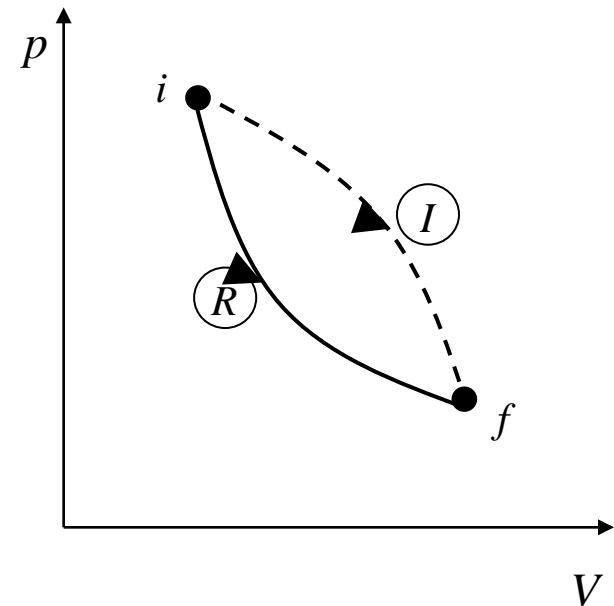
(Clausius – 1854)

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} \quad *$$



(Sistema isolado:  $dQ = 0$  )

$$\Delta S \geq 0$$



\* Teorema de Clausius  $\longrightarrow$  mais adiante...

# Entropia ( $S$ )

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

(Clausius – 1854)

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} *$$



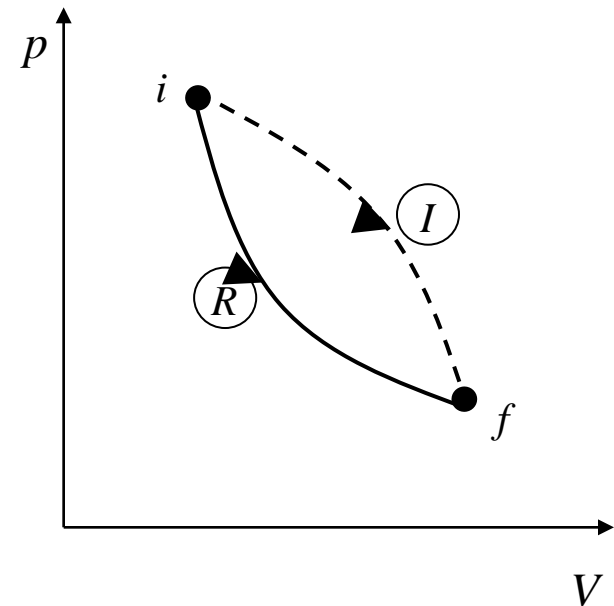
(Sistema isolado:  $dQ = 0$  )

$$\Delta S \geq 0$$



2ª Lei :

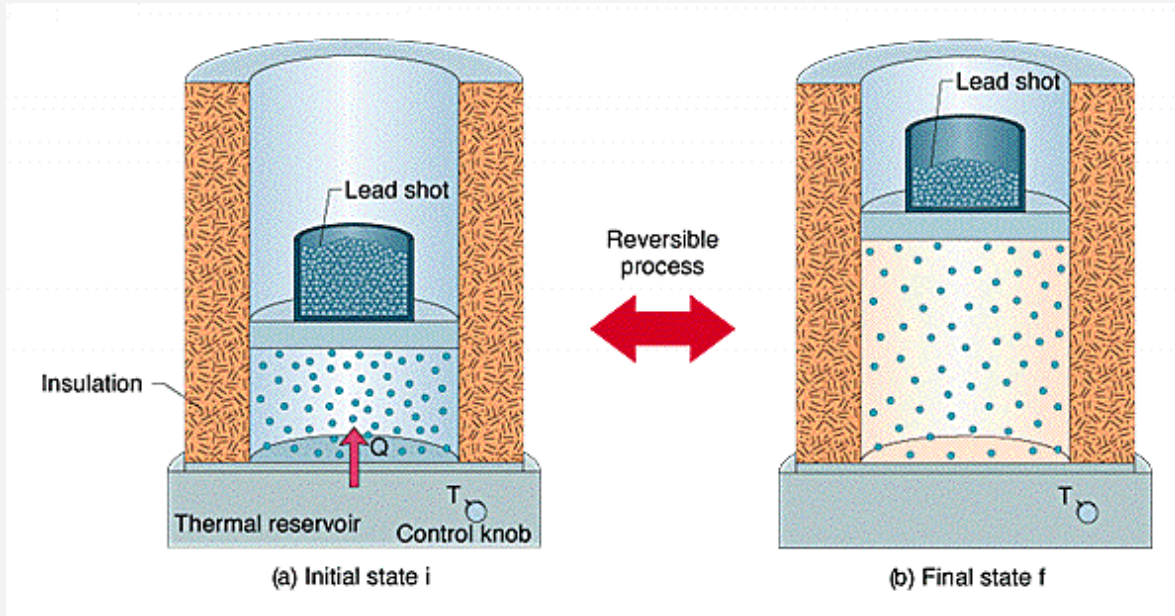
A entropia de um sistema termicamente isolado nunca pode decrescer: não se altera quando o processo é reversível mas aumenta quando o processo é irreversível!



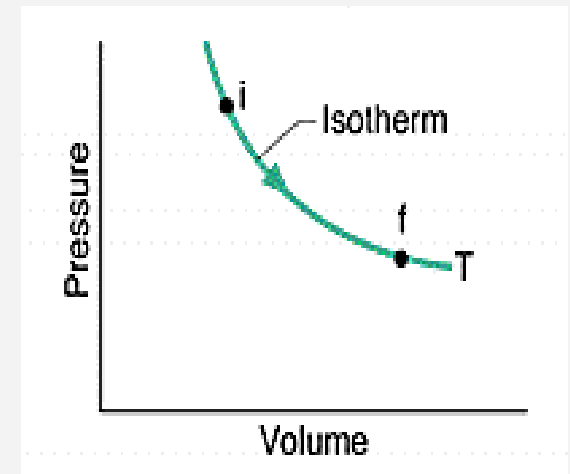
\* Teorema de Clausius  $\longrightarrow$  mais adiante...

# Variação de entropia

Assim como pressão, temperatura, volume, a entropia é uma variável de estado que só depende dos estados iniciais e finais do sistema.



No caso da expansão isotérmica:  $T_i = T_f$



Processo Reversível:

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



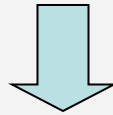
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{trocado}}}{T}$$

# Entropia

Num processo reversível infinitesimal podemos escrever:

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

$$S = S(p, V); \text{ ou: } S = S(p, T); \text{ ou: } S = S(V, T)$$



1ª lei da termodinâmica:

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW \quad \longrightarrow \quad dE_{\text{int}} = TdS - pdV$$



# Entropia

## Numa transição de fase

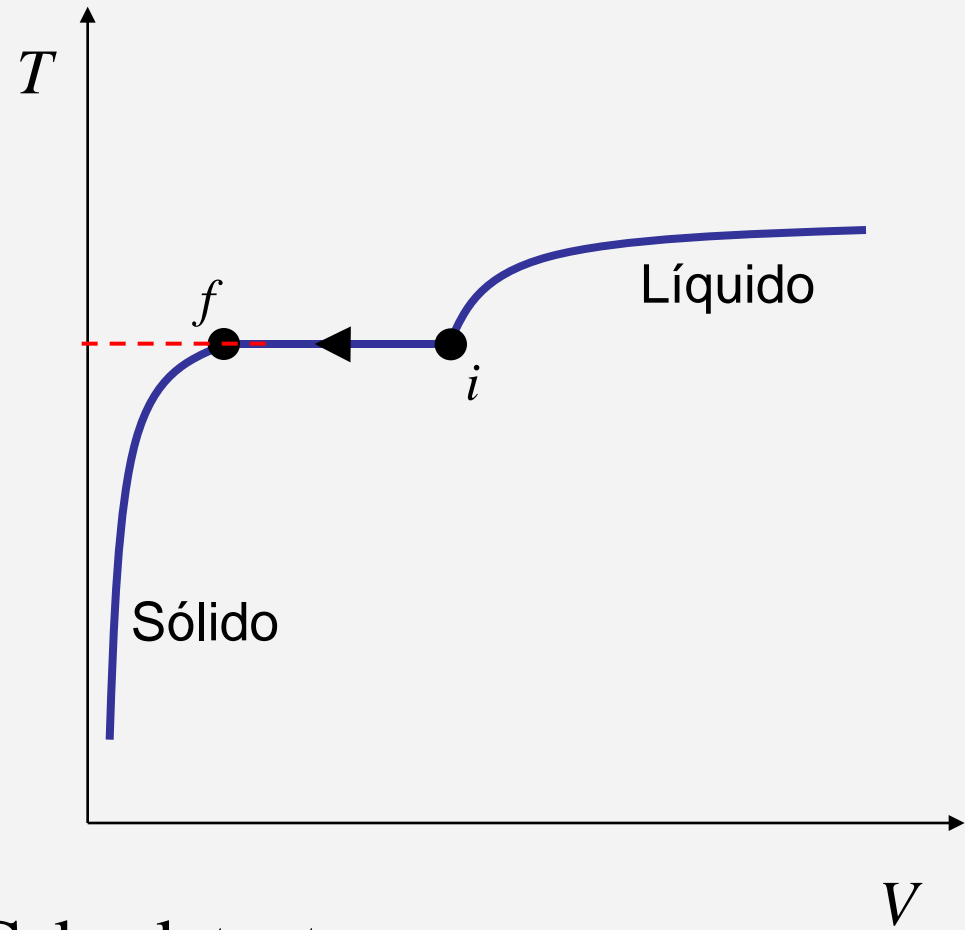
$$\Delta S = S_f - S_i =$$

$$\frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{\Delta Q}{T}$$

como:  $\Delta Q = mL$

$$S_f - S_i = \frac{mL}{T}$$

$L$  : Calor latente



# Exemplo

O calor latente de fusão do gelo à pressão de 1 atm é de 79,6 cal/g. Qual a variação de entropia na fusão de 1 kg de gelo ?

$$\Delta S = S_{\text{água}} - S_{\text{gelo}} = \frac{mL_F}{T_F}$$

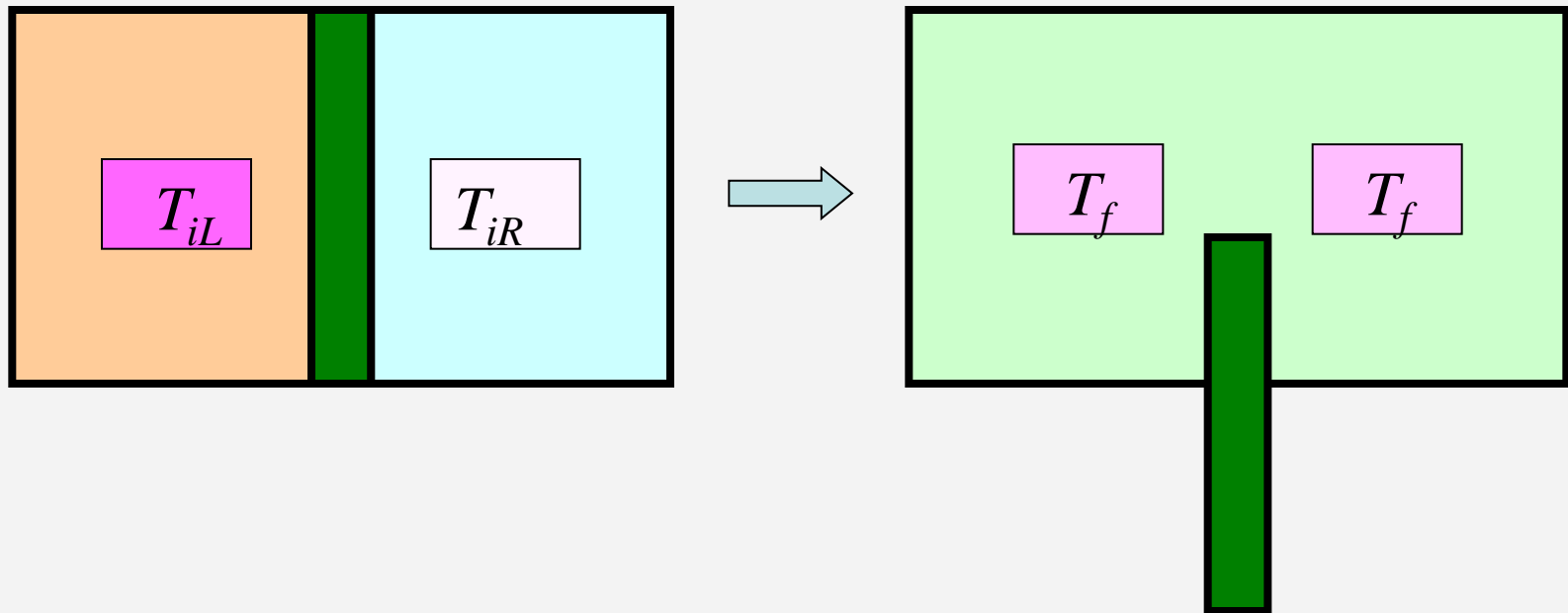
$$\Delta S = S_{\text{água}} - S_{\text{gelo}} = \frac{79,6 \text{ cal/g} \times 10^3 \text{ g}}{273 \text{ K}}$$

$$S_{\text{água}} - S_{\text{gelo}} \approx 292 \text{ cal/K} \approx 1221 \text{ J/K}$$

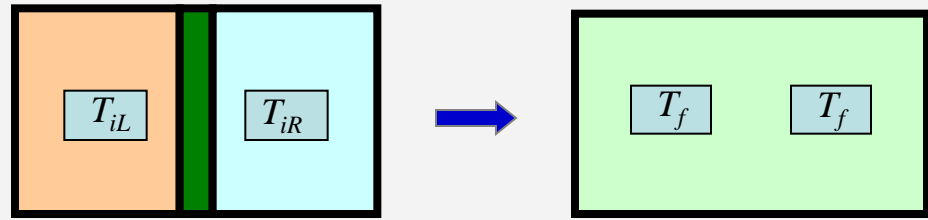
(1 cal = 4,1868 J)

# Exemplo

Dois blocos de cobre de massa 1,5 kg são postos a temperaturas  $T_{iL} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{iR} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  em ambientes isolados. Removendo a divisória os corpos entram em equilíbrio térmico numa temperatura  $T_f = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Calcule a mudança de entropia do sistema sabendo-se que o calor específico do cobre é  $386\text{ J/kg.K}$  (suposto constante).



# Exemplo



Temos que imaginar dois processos reversíveis para calcular a **variação de entropia de cada bloco**. Isso pode ser feito trazendo-se cada um dos corpos, quase estaticamente, ao equilíbrio com um reservatório onde  $T_f = 40\text{ °C}$ . ( $p$  e  $V$  aprox. constantes !)

$$\Delta S_L = \int_i^f \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_{iL}}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_{iL}}$$

$$\begin{aligned} T_{iL} &= 60 + 273 = 333\text{ K} \\ T_{iR} &= 20 + 273 = 293\text{ K} \\ T_f &= 40 + 273 = 313\text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta S_L = (1,5\text{ kg})(386\text{ J / kg} \cdot \text{K}) \ln \frac{313}{333} = -35,86\text{ J / K}$$

$$\Delta S_R = mc \ln \frac{T_f}{T_{iR}} = (1,5\text{ kg})(386\text{ J / kg} \cdot \text{K}) \ln \frac{313}{293} = +38,23\text{ J / K}$$

$$\Delta S_{irrev} = \Delta S_{rev} = \Delta S_R + \Delta S_L = 2,4\text{ J / K} > 0 \text{ !}$$



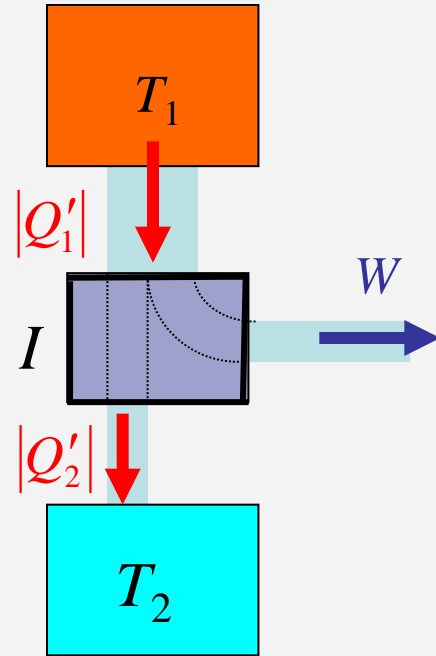


# O Teorema de Clausius (1855) – Fluido Ideal

Se uma máquina **irreversível** ( $I$ ) opera entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  o seu rendimento é sempre **menor** que o de uma máquina **reversível** ( $R$ ):

$$\eta_I = \frac{W}{|Q'_1|} = 1 - \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|} \leq \eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

(A igualdade vale no caso limite de ( $I$ ) se tornar reversível.)



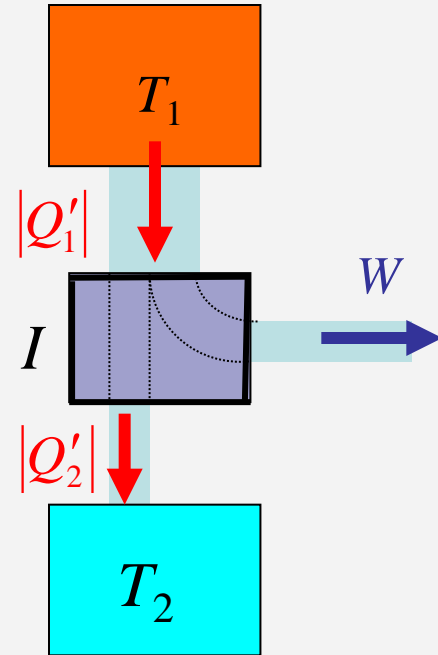
$$\text{Então: } \left. -\frac{|Q'_2|}{|Q'_1|} \leq -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q'_2}{Q'_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \right\} \text{ pois: } Q'_2 < 0 \quad \text{e} \quad Q'_1 > 0$$

# O Teorema de Clausius

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q'_2}{T_2} \leq -\frac{Q'_1}{T_1}$$

Então:

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0$$



*Este resultado pode ser generalizado para qualquer processo cíclico!*

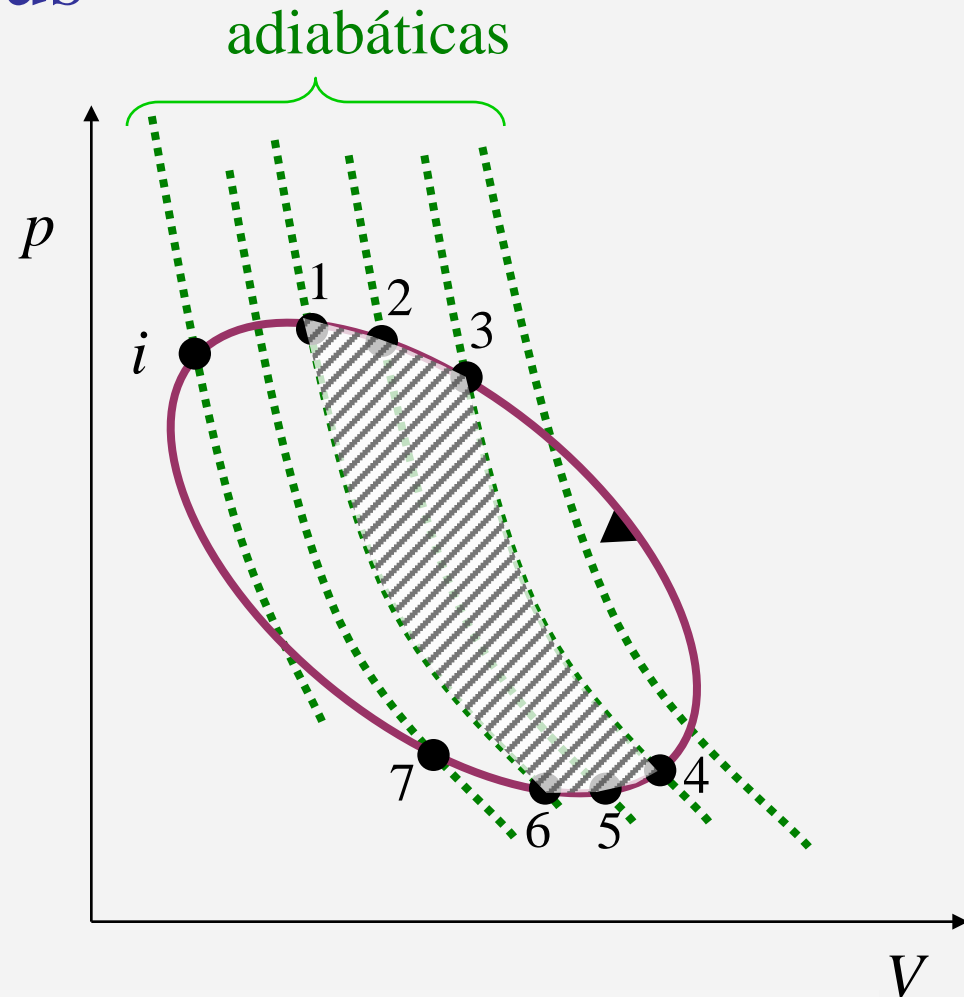


# O Teorema de Clausius

➤ Podemos substituir qualquer processo cíclico por uma sucessão de subciclos que contêm os trechos do ciclo original limitados por adiabáticas.

Exemplo:

$$\begin{aligned} &\Delta W_{1 \rightarrow 2} + \Delta W_{2 \rightarrow 3} + \\ &\Delta W_{3 \rightarrow 4} + \Delta W_{4 \rightarrow 5} + \\ &\Delta W_{5 \rightarrow 6} + \Delta W_{6 \rightarrow 1} = \end{aligned}$$





# O Teorema de Clausius

Podemos sempre substituir um trecho qualquer de um subciclo pelas mesmas duas adiabáticas e uma isoterma ( $iabf$ ). Por construção (aprox.!) :

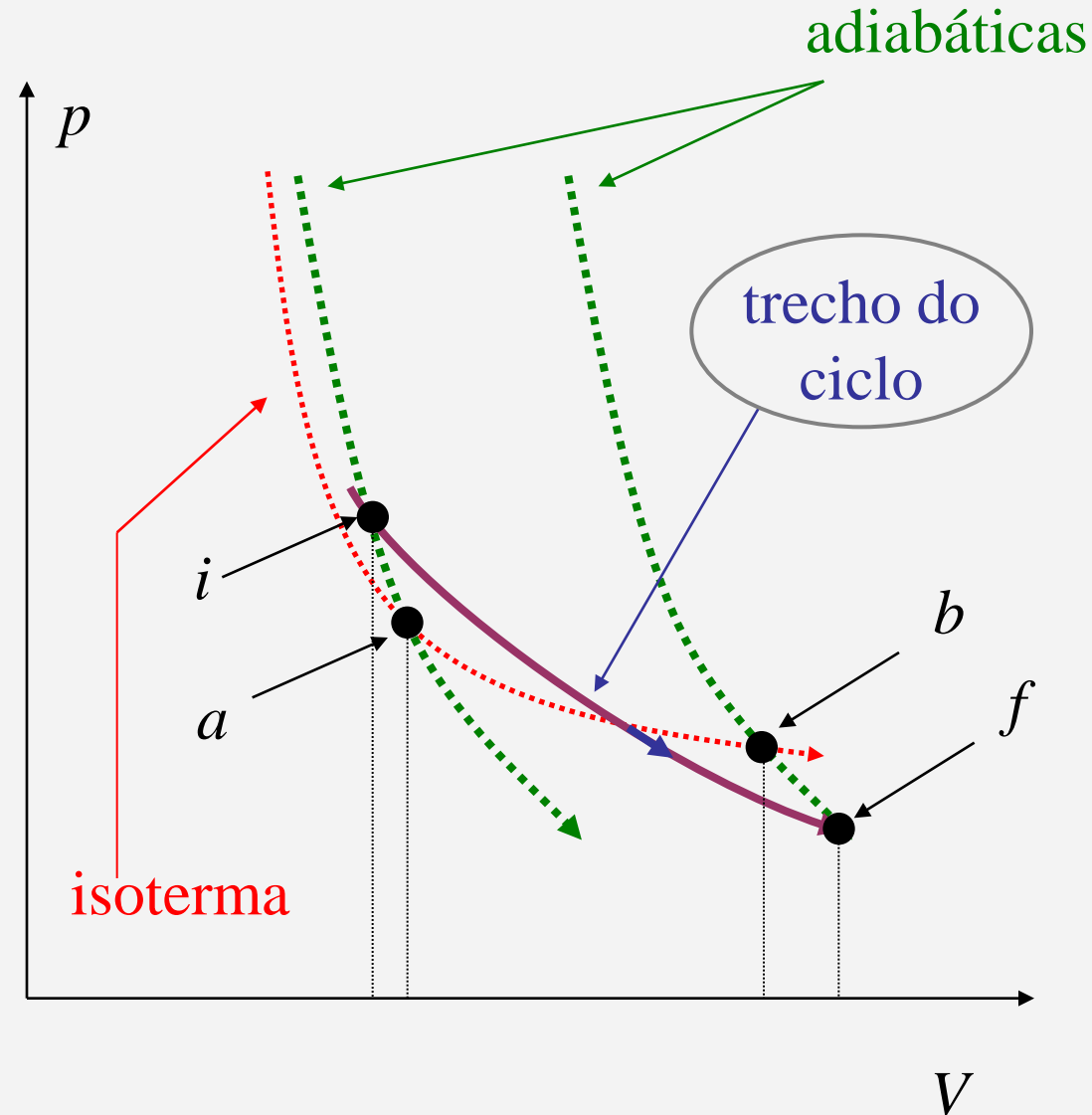
$$W_{if} \approx W_{iabf}$$

$\Delta E_{\text{int}}$  ( $\propto T$ ) é a mesma pelos dois caminhos; daí:

$$\Delta Q_{if} - W_{if} \approx \Delta Q_{iabf} - W_{iabf}$$

$$\Rightarrow \Delta Q_{if} \approx \Delta Q_{iabf}$$

$$\Delta Q_{if} \approx \underbrace{\Delta Q_{ia}}_0 + \Delta Q_{ab} + \underbrace{\Delta Q_{bf}}_0$$



# O Teorema de Clausius

Assim, qualquer processo cíclico pode ser substituído por inúmeros subciclos de Carnot, tal que:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

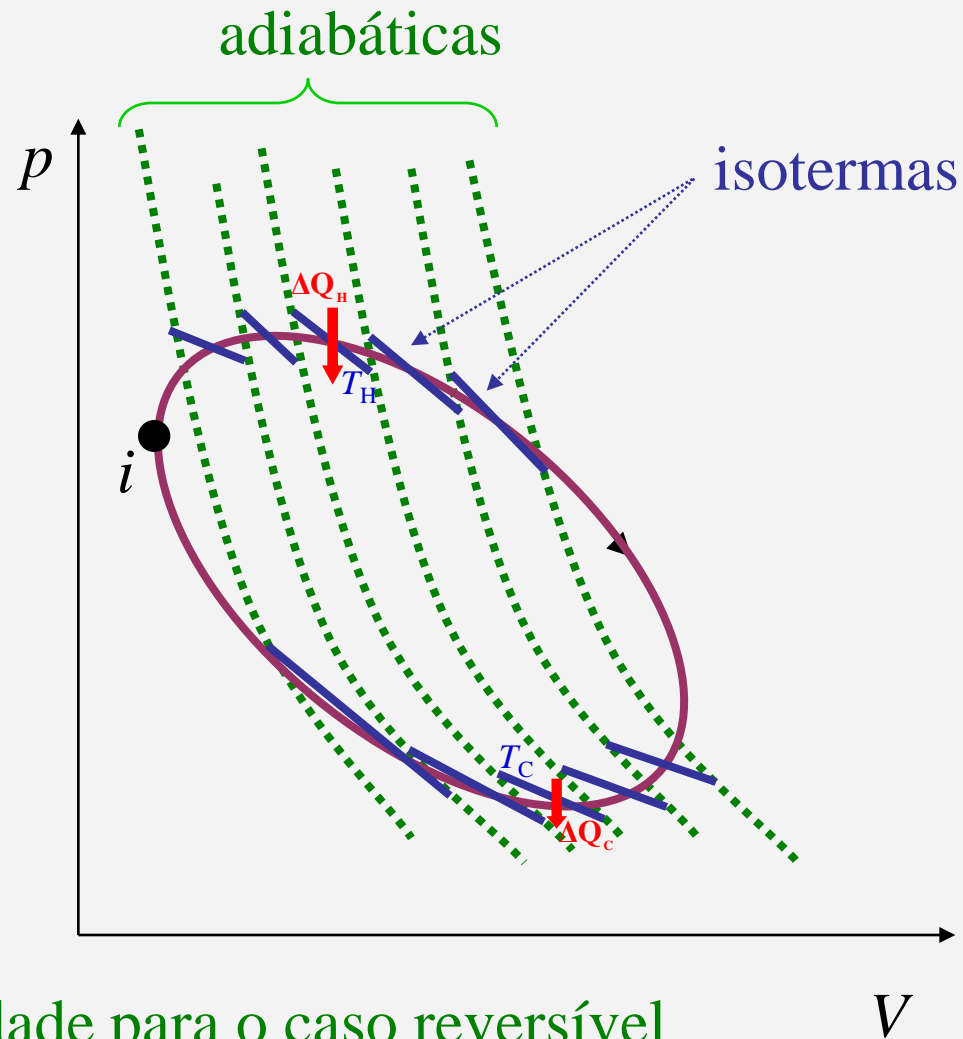


(No limite infinitesimal)

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

igualdade para o caso reversível

Desigualdade de Clausius



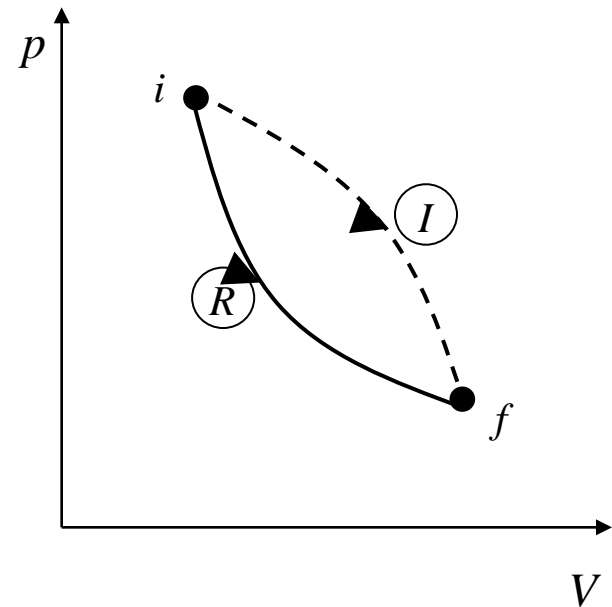
# Entropia

O princípio do aumento da entropia

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

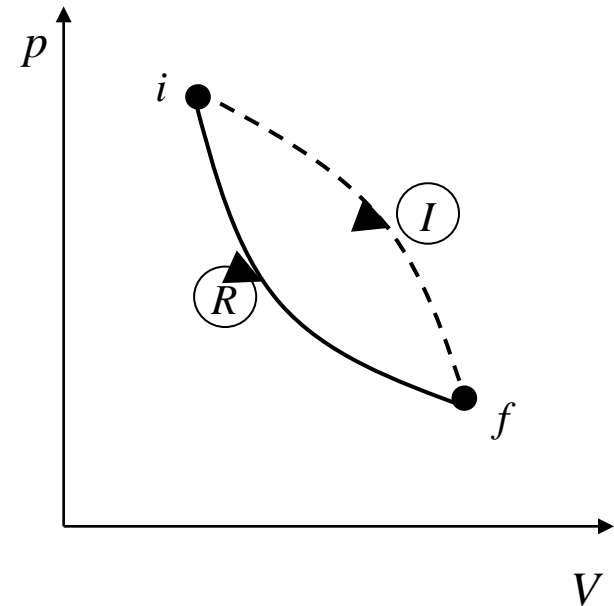


$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &= \int_{f(R)}^i \frac{dQ}{T} + \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} = \\ &= - \int_{i(R)}^f \frac{dQ}{T} + \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} \leq 0 \end{aligned}$$



Entropia num processo reversível:  $dS \equiv \frac{dQ}{T}$

→ 
$$-\int_{i(R)}^f \frac{dQ}{T} + \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} \leq 0$$



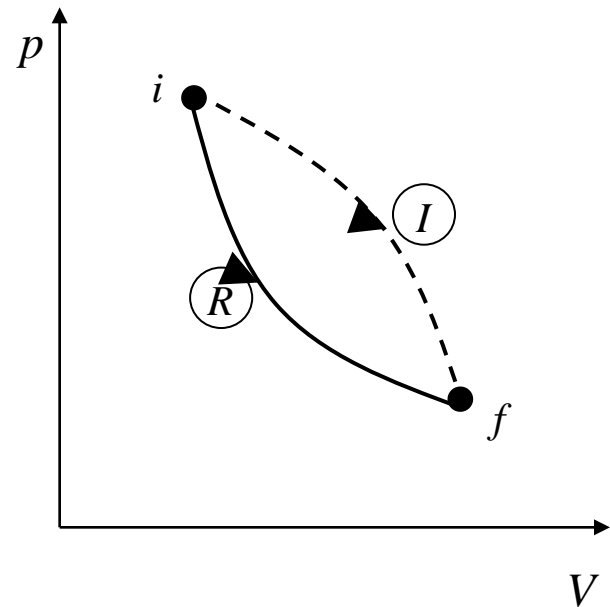
# Entropia ( $S$ )

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T}$$



(Sistema isolado:  $dQ = 0$  )

$$\Delta S \geq 0$$



# Entropia ( $S$ )

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T}$$



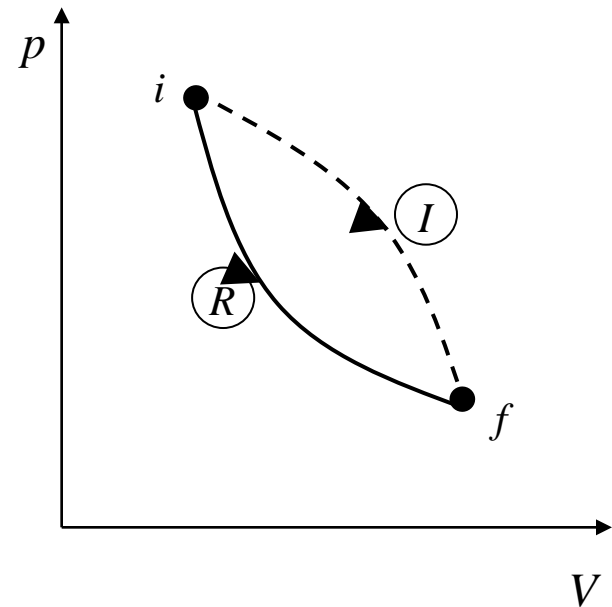
(Sistema isolado:  $dQ = 0$  )

$$\Delta S \geq 0$$



2ª Lei :

A entropia de um sistema termicamente isolado nunca pode decrescer: não se altera quando o processo é reversível mas aumenta quando o processo é irreversível!

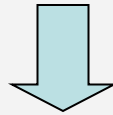


# Entropia

Num processo reversível infinitesimal podemos escrever:

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

$$S = S(p, V); \text{ ou: } S = S(p, T); \text{ ou: } S = S(V, T)$$



1ª lei da termodinâmica:

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW \quad \longrightarrow \quad dE_{\text{int}} = TdS - pdV$$

# Entropia

## De um Gás Ideal

1ª lei:  $dE_{\text{int}} = TdS - pdV$   $\Rightarrow dS = \frac{dE_{\text{int}}}{T} + \frac{pdV}{T}$

mas:  $dE_{\text{int}} = nC_V dT$  e  $pV = nRT \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$



$$dS = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nR dV}{V}$$



$$S_f - S_i = \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{nC_V(T)dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$



# Entropia

$$S_f - S_i = \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{nC_V(T) dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$C_V$  constante:

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



Ou:  $S(T, V) = nC_V \ln T + nR \ln V + \text{const.}$

Como:  $pdV + Vdp = nRdT$  podemos ainda calcular:

$$S(p, T) = nC_p \ln T - nR \ln p + \text{const.}$$

$$S(p, V) = nC_V \ln pV^\gamma + \text{const.}$$

# Entropia

Numa transformação adiabática:

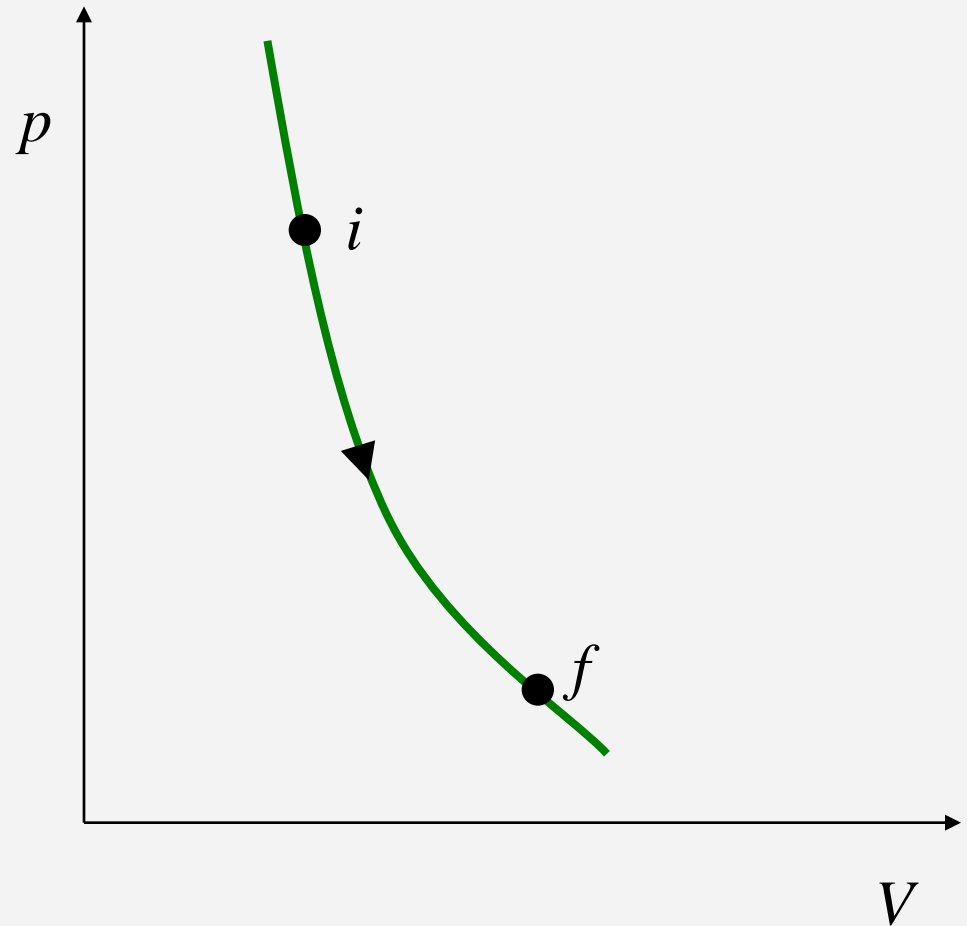
$$\Delta Q = 0$$



$$dS = \frac{dQ}{T} = 0$$



$$S_i = S_f$$

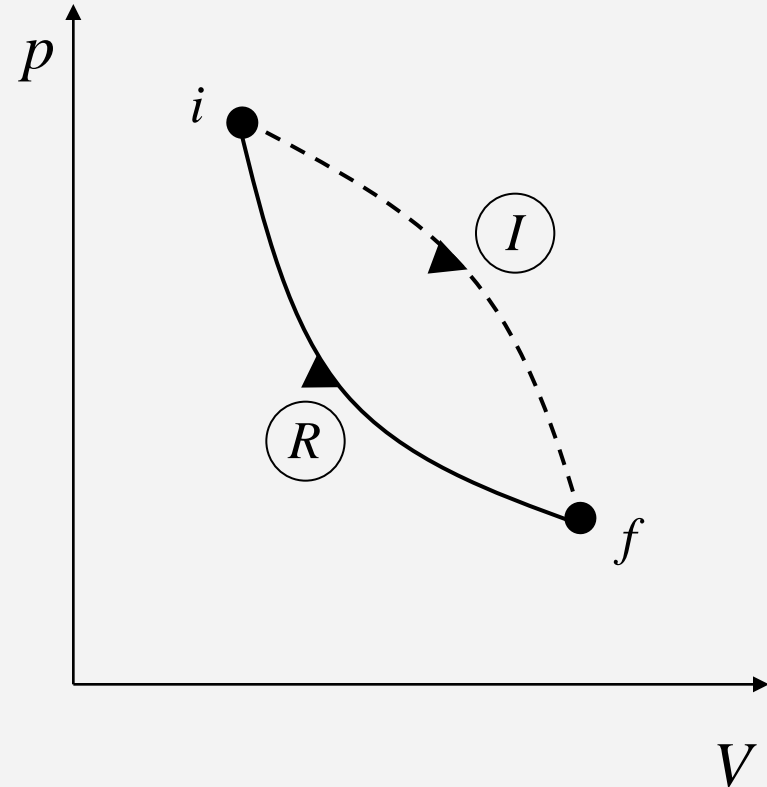


# Entropia Em processos irreversíveis

Como a variação de entropia depende apenas dos pontos inicial e final do processo (em equilíbrio), pode-se escolher **qualquer caminho reversível** para calculá-la.



$$\int_{i(R)}^f \frac{dQ}{T} \equiv S_f - S_i$$



# Entropia

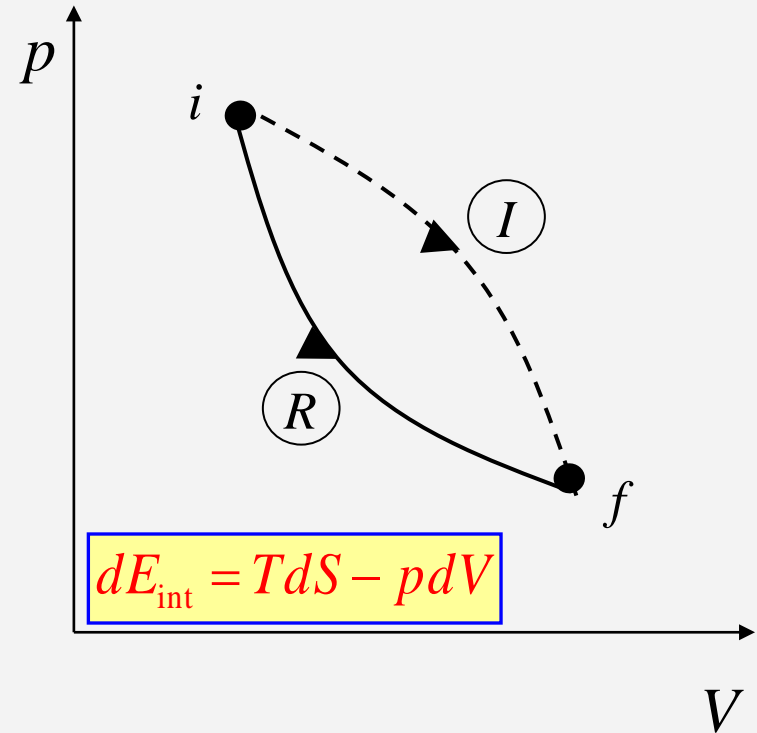
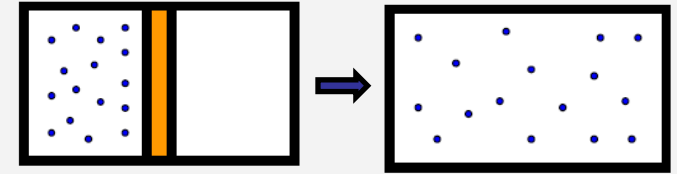
## Em processos irreversíveis

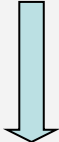

### Exemplo: Expansão livre ( I )

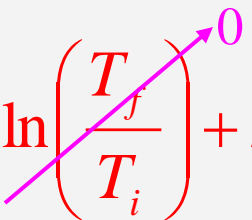
Como:  $\Delta E_{\text{int}} = \Delta Q_I = \Delta W_I = 0$

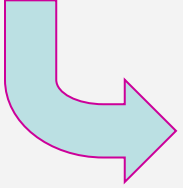

Podemos escolher uma **expansão isotérmica reversível ( R )**

(Note que:  $dW_I \neq dW_R = p dV = T dS$  )




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

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



$$S_f - S_i = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$$


# Entropia

## Interpretação microscópica

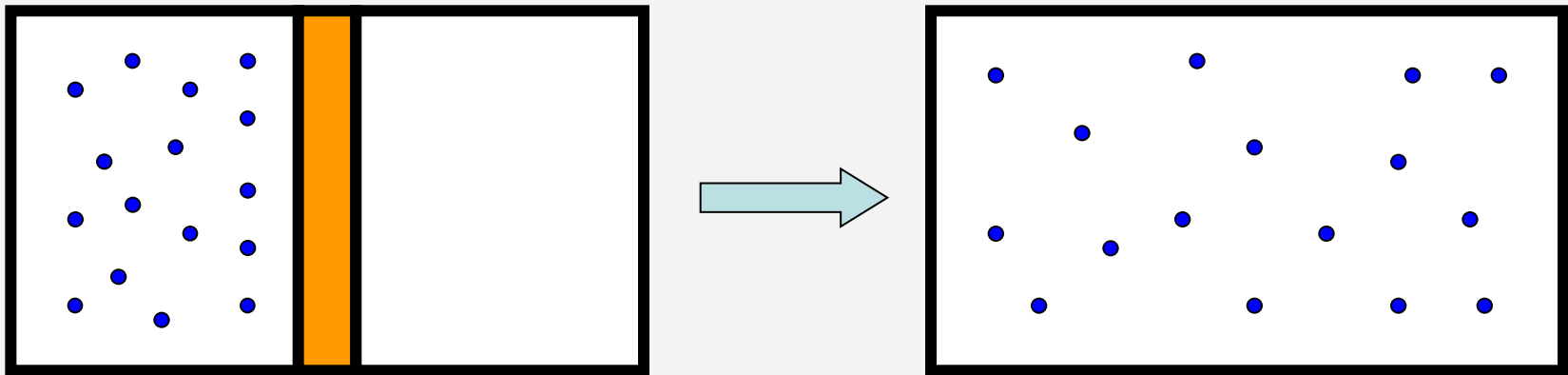
- Vimos que o **estado termodinâmico** (macroscópico) de um sistema pode ser descrito por um conjunto de **variáveis de estado** (ex.:  $p, V, T$ ). A estas variáveis damos o nome de **macroestados**.
- Mas, há inúmeras configurações moleculares que são compatíveis com um determinado macroestado. A estas, damos o nome de **microestados**.



Ludwig E. Boltzmann  
Físico Austríaco  
1844 - 1906

# Entropia

## Exemplo: A expansão livre

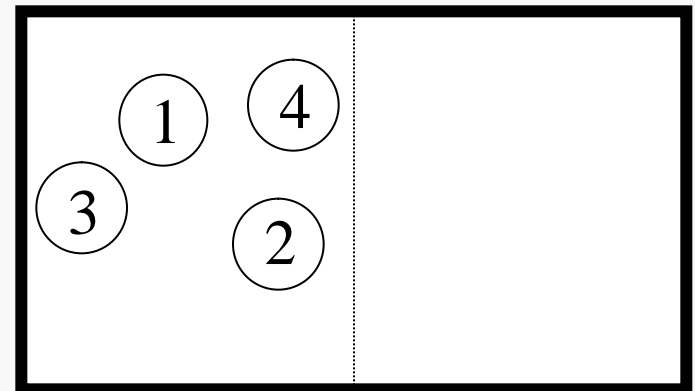
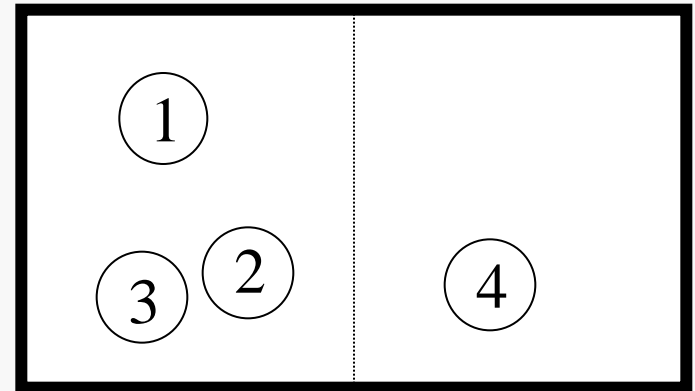
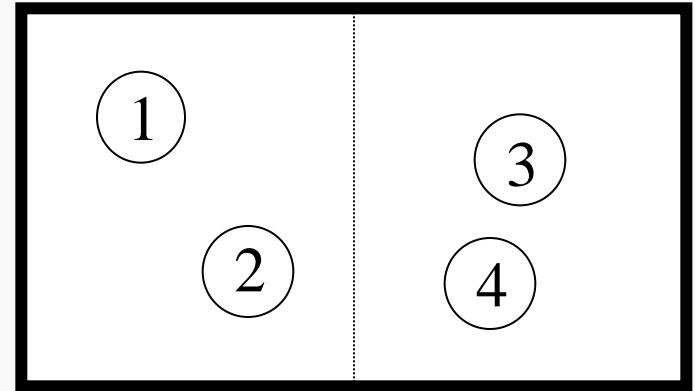
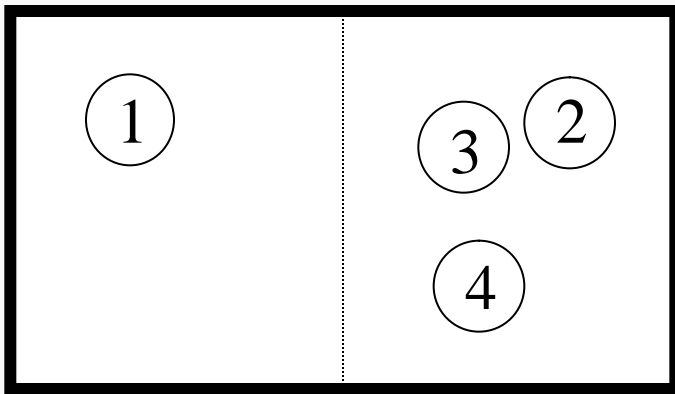
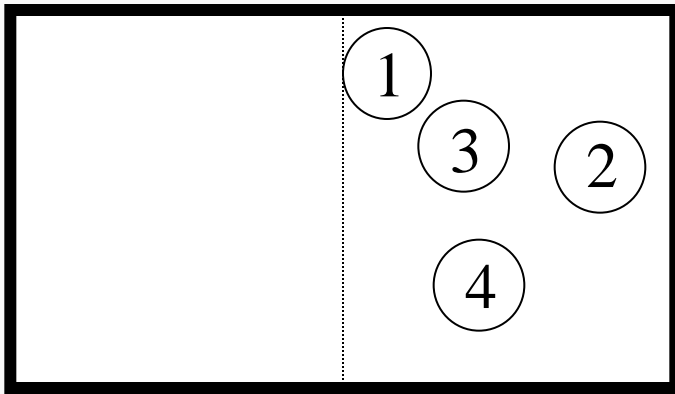


- Por que o sistema não retorna à sua configuração original espontaneamente ?
- Como podemos entender o aumento de entropia microscopicamente ?

# Entropia

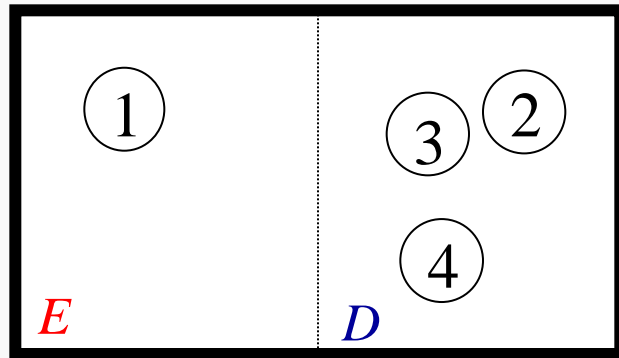
## Exemplo simples

(só 4 partículas idênticas!)

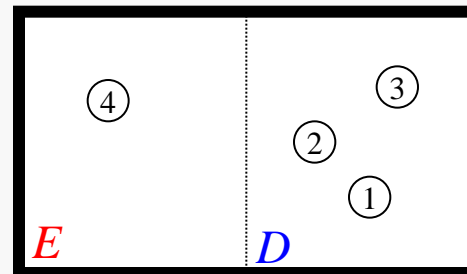
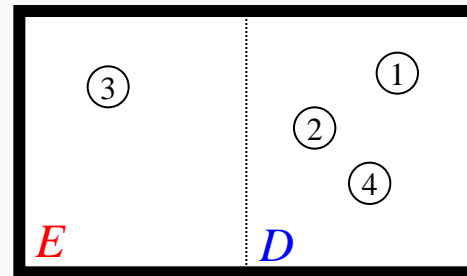
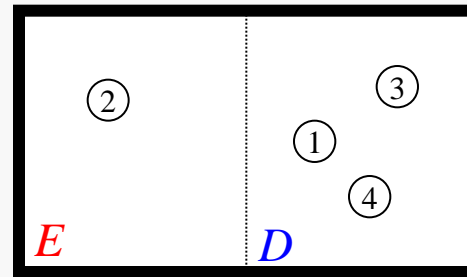
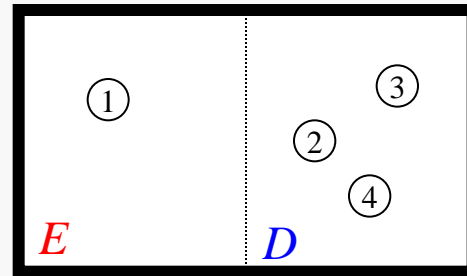


$N + 1$  Macroestados

## Macroestado



## Microestados correspondientes





$$N = 4$$

Coeficientes  
binomiais:

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

$N + 1$   
macroestados

Total de  
microestados:

$$\sum_{k=1}^N \binom{N}{k} = 2^N$$

①	②	③	④	$n_E$	$n_D$	Número de microestados $\Omega$	Probabilidade $P(n_E, n_D)$
E	E	E	E	4	0	$\binom{4}{0} = 1$	$\left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$
D	E	E	E	3	1	$\binom{4}{1} = 4$	$\binom{4}{1} \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}$
E	D	E	E				
E	E	D	E				
E	E	E	D				
D	D	E	E	2	2	$\binom{4}{2} = 6$	$\binom{4}{2} \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{6}{16}$
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	$\binom{4}{3} = 4$	$\binom{4}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}$
D	D	E	D				
D	E	D	D				
E	D	D	D				
D	D	D	D	0	4	$\binom{4}{4} = 1$	$\left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$
Total						<b>16</b>	<b>1</b>

Hipótese: equiprobabilidade de microestados

$2^N$  microestados

# Entropia

- No caso geral de  $N$  moléculas a **Probabilidade de um macroestado** será:

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

Onde  $n$  é , por exemplo, o número de moléculas na direita.

- Portanto, vemos que a probabilidade de todas as partículas ocuparem só o volume da direita ou só o da esquerda é:

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

$$P_{E,D} = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

• Note que para  $N = 1$ :  $P_{E,D} = 0,5 \dots$

... mas  $P_{E,D}$  é extremamente pequena, se  $N = N_A$ .

# Entropia de Boltzmann

## Peso estatístico de um macroestado

- Seja  $\Omega$  o número de microestados (peso estatístico ou multiplicidade), compatíveis com um dado macroestado.
- Em 1877 Boltzmann propôs a seguinte relação entre a entropia,  $S$ , de uma configuração de um gás e  $\Omega$ :

$$S = k \ln \Omega$$

$k \rightarrow$  Constante de Boltzmann

- Entre os estados *inicial* e *final* de um processo termodinâmico:

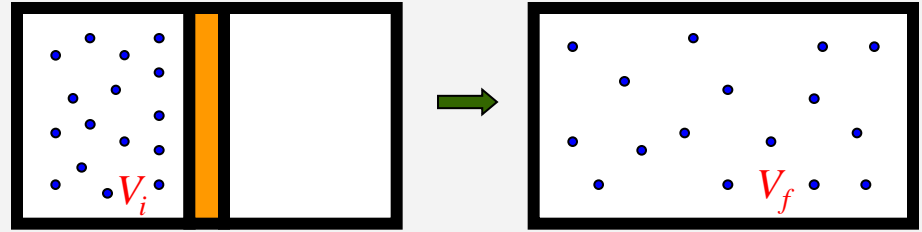
$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i}$$

$$S = k \ln \Omega$$

Túmulo de L. Boltzmann,  
no cemitério central de  
Viena.



# Entropia na Expansão Livre



- Consideremos que um gás passa de  $V_i$  para  $V_f$  (expansão livre);
- Podemos subdividir os volumes em células com o volume  $V_m$  de cada molécula;
- Para  $N$  moléculas o número de microestados possíveis será, em cada caso:

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

# Entropia na Expansão Livre

$$S = k \ln \Omega$$

$$\text{Então: } \left( \frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right) = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^N$$

$$R = k N_A \quad \text{e} \quad n = \frac{N}{N_A}$$

$$\text{Daí: } S_f - S_i = k \ln \left( \frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right) = kN \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Que é o mesmo resultado obtido pela termodinâmica para um processo de expansão isotérmica, onde  $\Delta E_{\text{int}} = 0$  :

$$dQ = dW \rightarrow TdS = pdV \rightarrow dS = nR \frac{dV}{V}$$

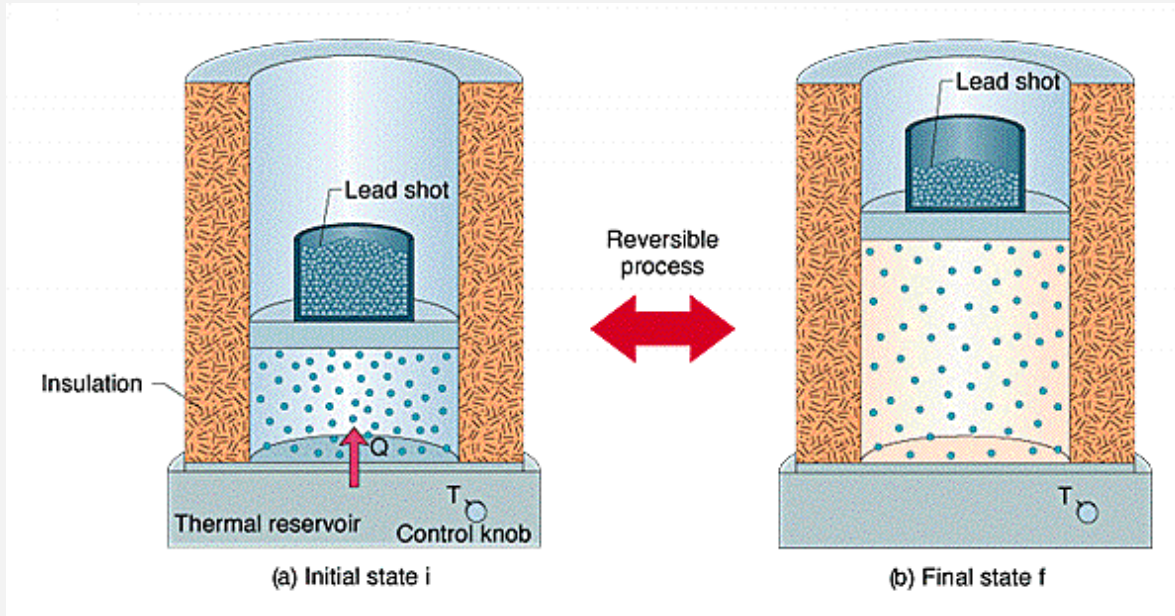
$$\longrightarrow S_f - S_i = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$



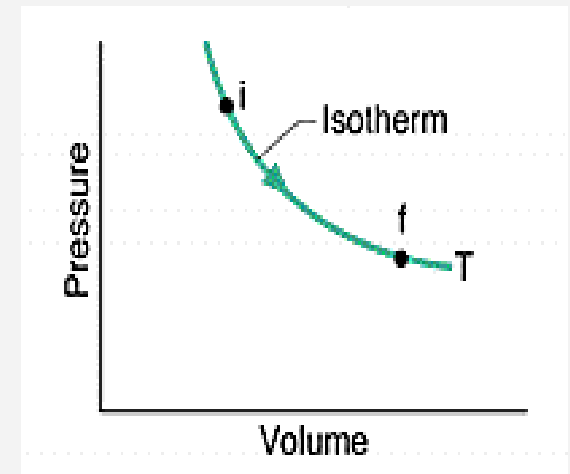


# Variação de entropia

Assim como pressão, temperatura, volume, a entropia é uma variável de estado que só depende dos estados iniciais e finais do sistema.



No caso da expansão isotérmica:  $T_i = T_f$



Processo Reversível:

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



$$\Delta S = \frac{Q_{\text{trocado}}}{T}$$



# A segunda lei da Termodinâmica

*Convém notar que:*

- O enunciado de Kelvin **não implica** que não se possa transformar calor completamente em energia mecânica.

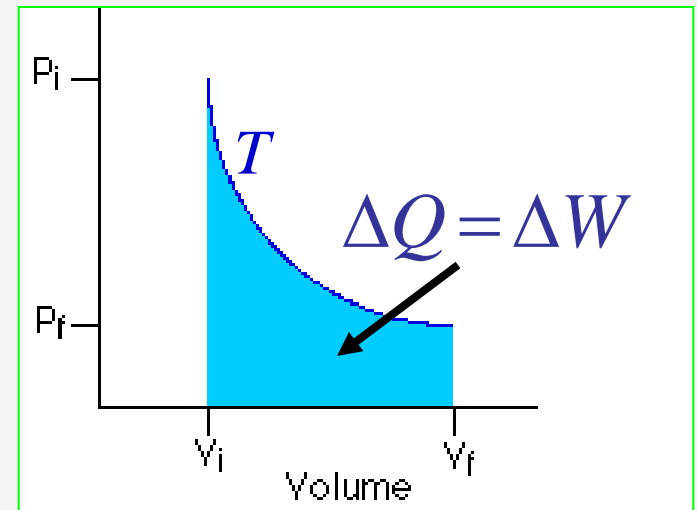
Na expansão isotérmica de um gás ideal tem-se, por exemplo:

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta Q = \Delta W$$

Mas o estado final do sistema não é o mesmo que o inicial, pois há **variação da pressão** do gás.

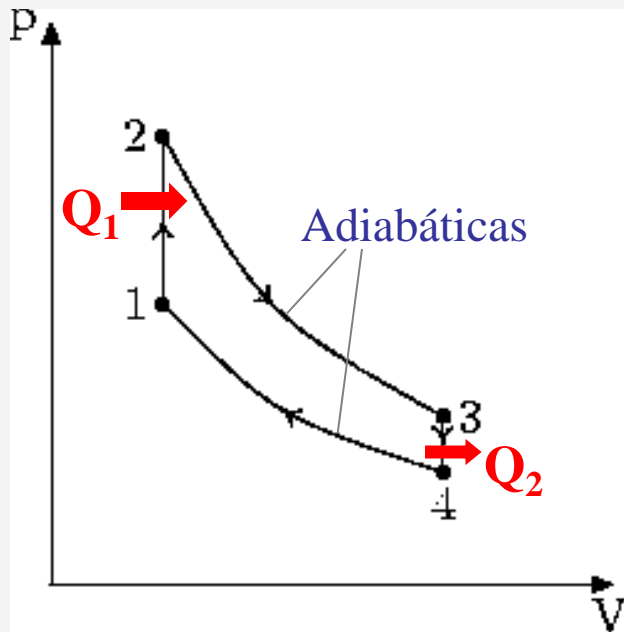


A completa transformação de calor em trabalho não é o **único efeito**.



# Ciclo de Otto

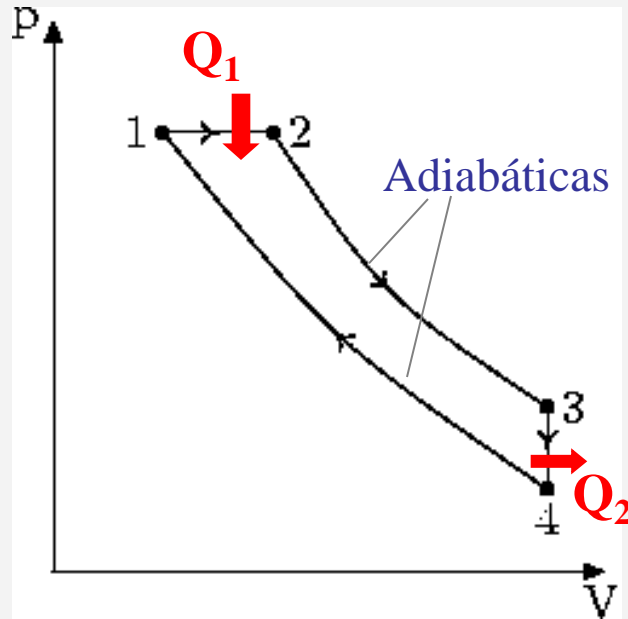
## Motor a gasolina



$$\eta_{gasolina} \approx 25\%$$

- 1  $\rightarrow$  2 : Calor transferido a volume constante
- 2  $\rightarrow$  3 : Expansão adiabática com trabalho realizado
- 3  $\rightarrow$  4 : Calor rejeitado a volume constante
- 4  $\rightarrow$  1 : Compressão adiabática com trabalho fornecido

# Ciclo de Diesel



$$\eta_{diesel} \approx 40\%$$

- 1  $\rightarrow$  2 : Calor transferido a pressão constante
- 2  $\rightarrow$  3 : Expansão adiabática com trabalho realizado
- 3  $\rightarrow$  4 : Calor rejeitado a volume constante
- 4  $\rightarrow$  1 : Compressão adiabática com trabalho fornecido

# Exemplo

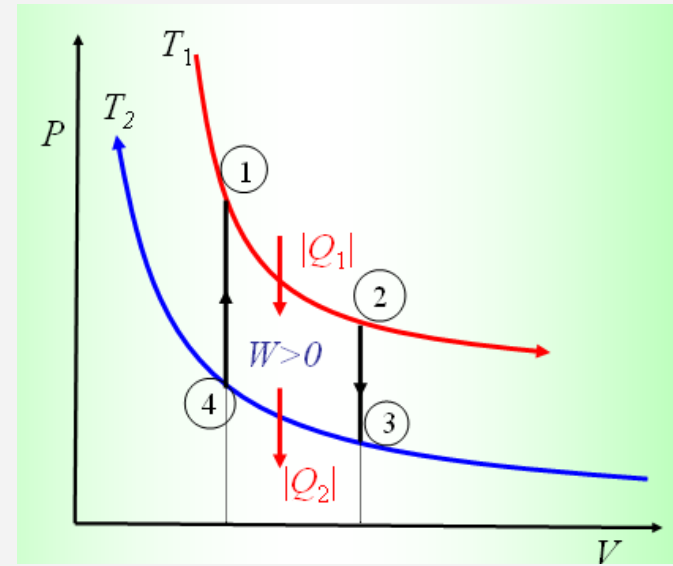
Uma máquina de Stirling usa  $n = 8,1 \times 10^{-3}$  mols de um gás ideal como combustível. A máquina opera entre  $95^\circ\text{C}$  e  $24^\circ\text{C}$  a 0,7 ciclos por segundo e o volume da substância dobra durante a expansão.

**a) Qual o trabalho efetuado por ciclo?**

$$W_{isot} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$W_{12} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad ; \quad W_{34} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W_{23} = W_{41} = 0$$



Expansão e compressão isotérmicas e dois processos isocóricos

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) =$$

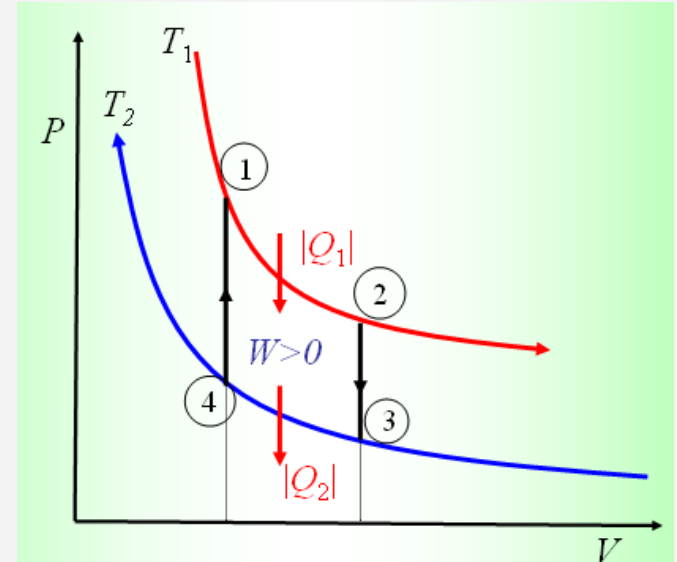
$$= \left\{ (8 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (8,31 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}) \times (95^\circ\text{C} - 24^\circ\text{C}) \ln 2 \right\} = 3,31 \text{ J}$$

# Exemplo

b) Qual é a potência da máquina?

$$1 \text{ ciclo} \rightarrow \Delta t = 1/0,7 \approx 1,43 \text{ s}$$

$$P = \frac{W}{\Delta t} = \frac{3,31 J}{1,43 s} \approx 2,3 W$$



c) Qual o calor Q<sub>1</sub> absorvido pela máquina?

$$\begin{aligned} \Delta E_{12} = 0 & \rightarrow |Q_1| = W_{12} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \\ & = \left\{ (8 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (8,31 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}) \times 368 \text{ K} \ln 2 \right\} \approx 17 \text{ J} \end{aligned}$$