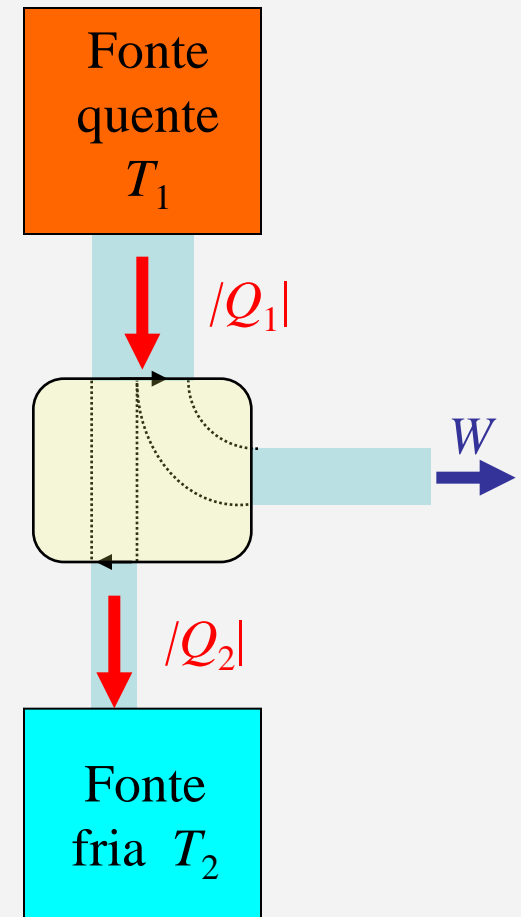
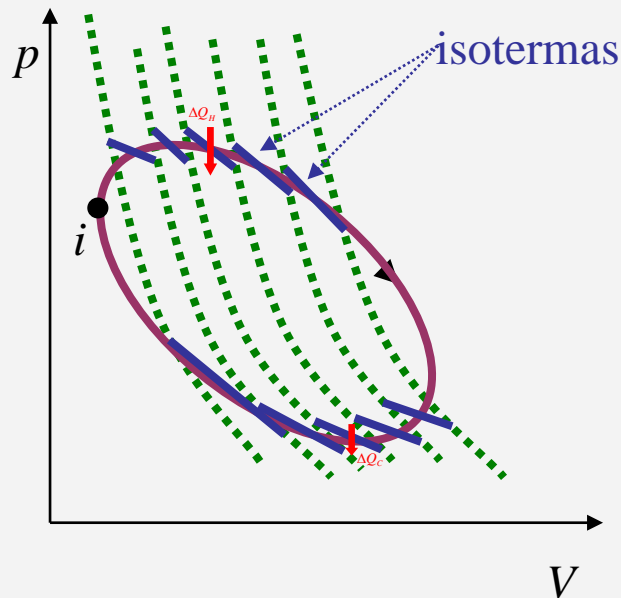


# Aula-13

## Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica - 2



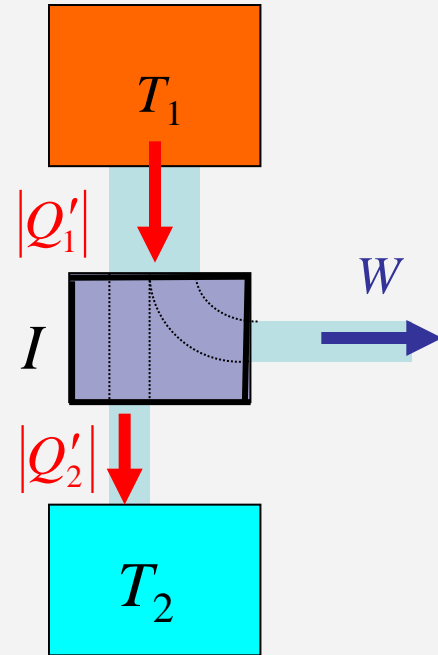
Física Geral II - F 228  
1º semestre, 2021

# O Teorema de Clausius (1855)

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.)



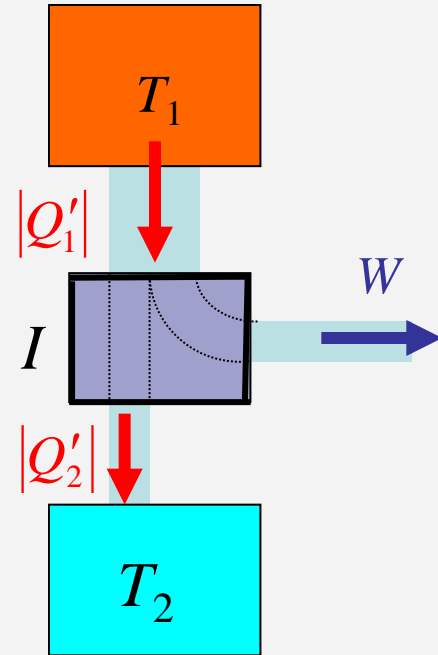
$$\text{Então: } \left. -\frac{|Q'_2|}{|Q'_1|} \leq -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q'_2}{Q'_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \right\} \text{ pois: } Q'_2 < 0 \quad \text{e} \quad Q'_1 > 0$$

# 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!*

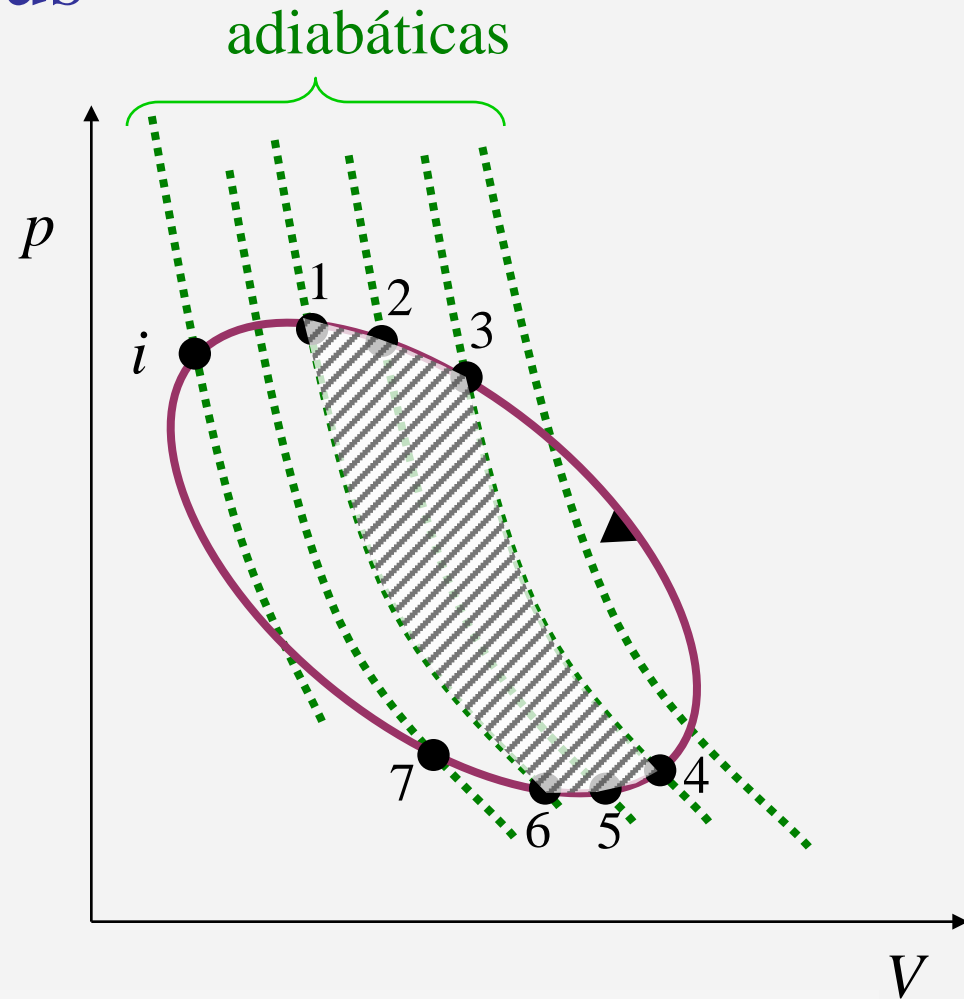


# O Teorema de Clausius

➤ 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.!) :

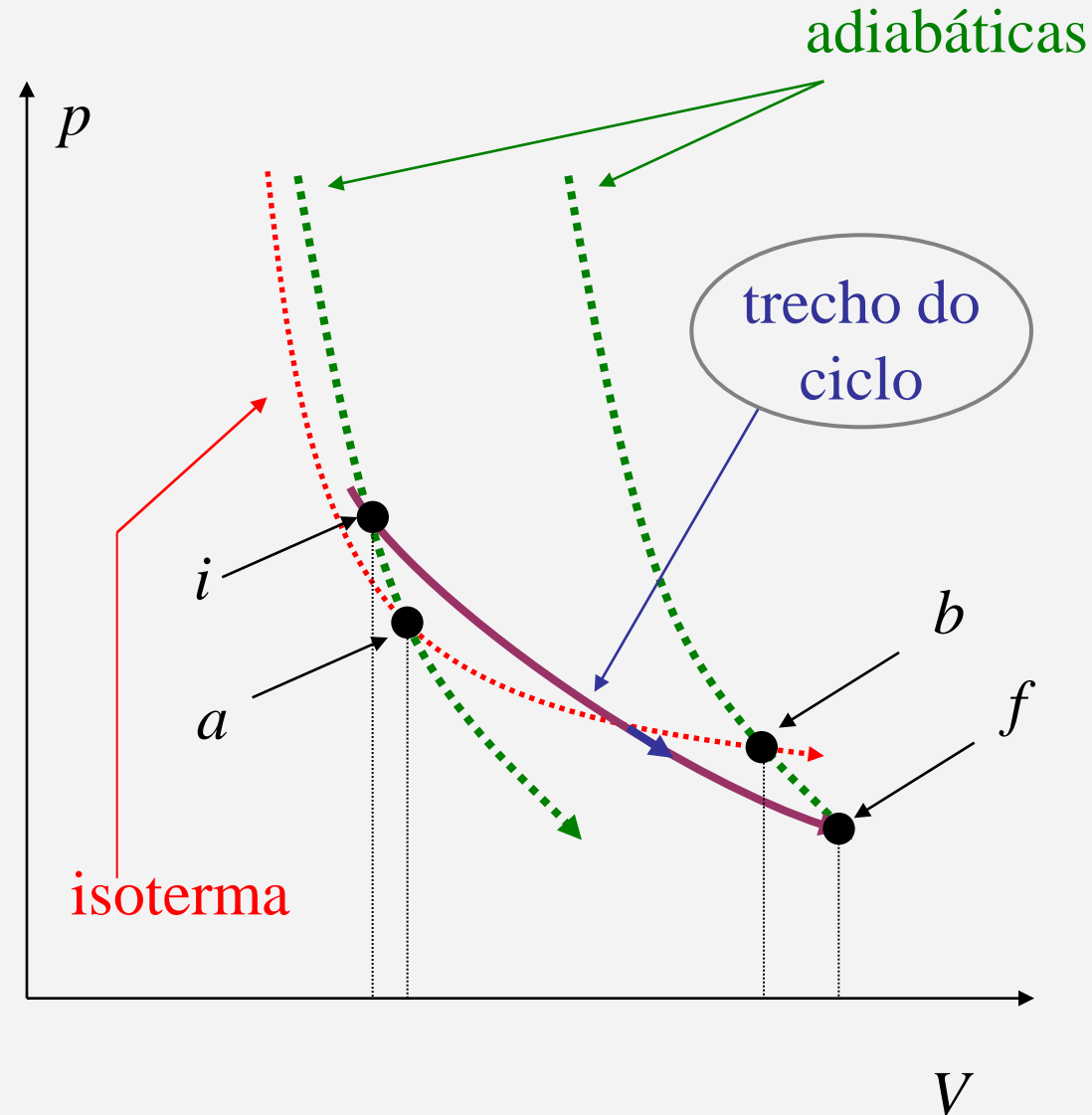
$$W_{if} \approx W_{iabf}$$

$\Delta E_{\text{int}}$  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:

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



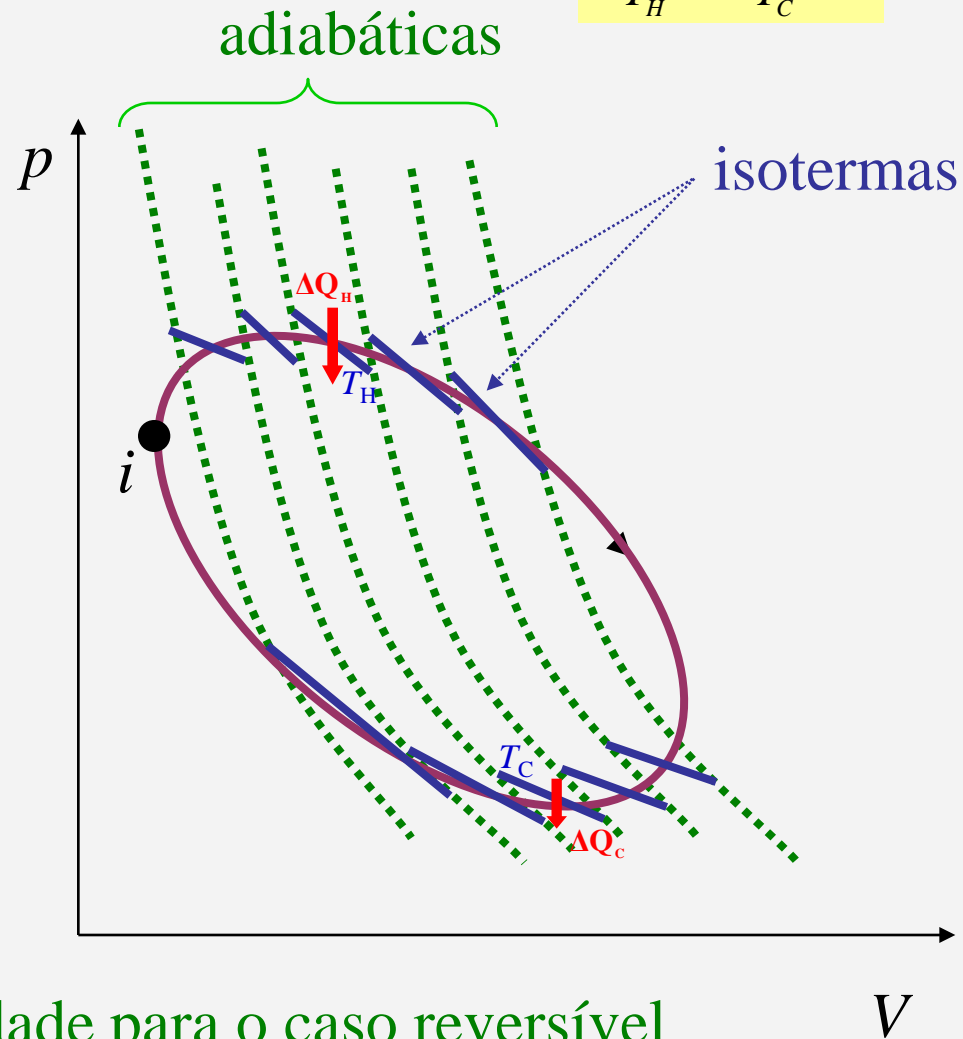
(No limite infinitesimal)

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

igualdade para o caso reversível

Desigualdade de Clausius

$$\frac{\Delta Q_H}{T_H} + \frac{\Delta Q_C}{T_C} \leq 0$$



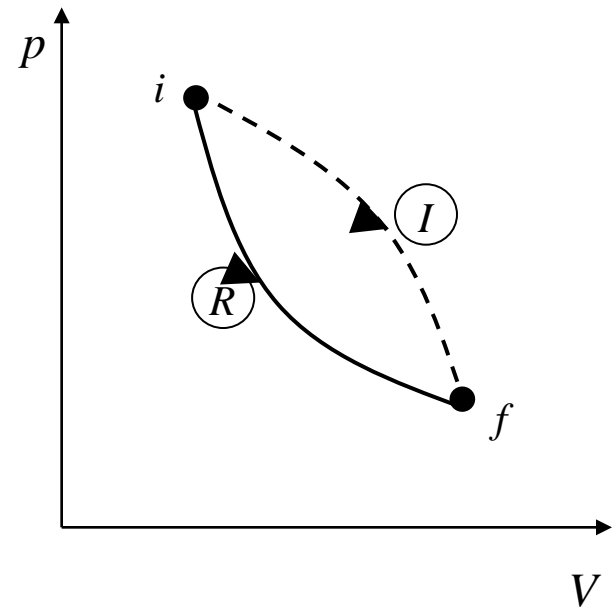
# Entropia

O princípio do aumento da entropia

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



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



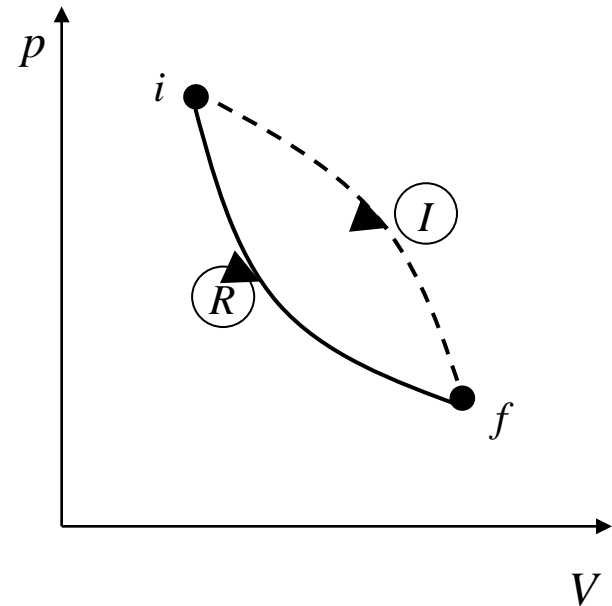
Entropia num processo reversível:  $dS \equiv \frac{dQ}{T}$

Mas... (Definição!)

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



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





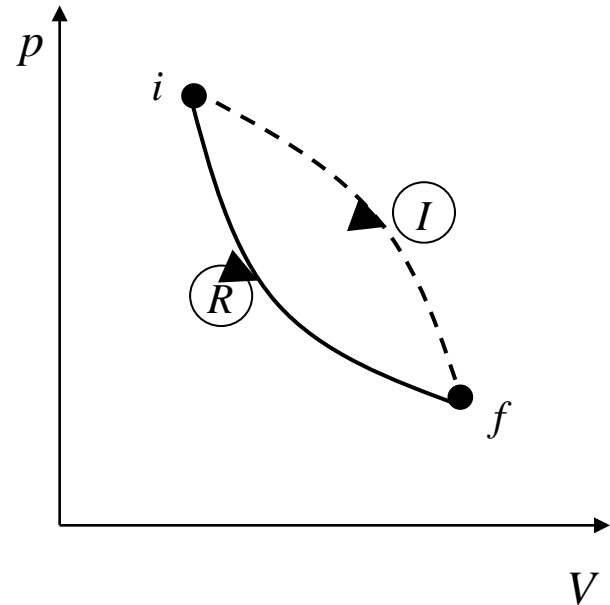
# Entropia ( $S$ )

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



(Sistema isolado:  $dQ = 0$  )

$$\Delta S \geq 0$$



# Entropia ( $S$ )

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



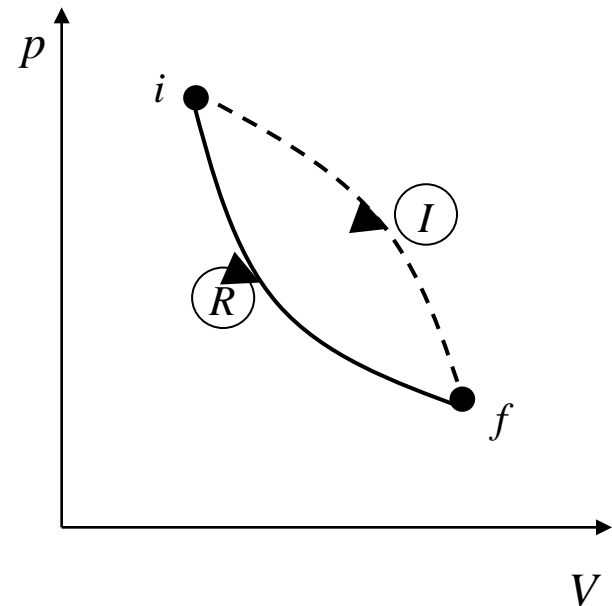
(Sistema isolado:  $dQ = 0$  )

$$\Delta S \geq 0$$



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

## Interpretação microscópica

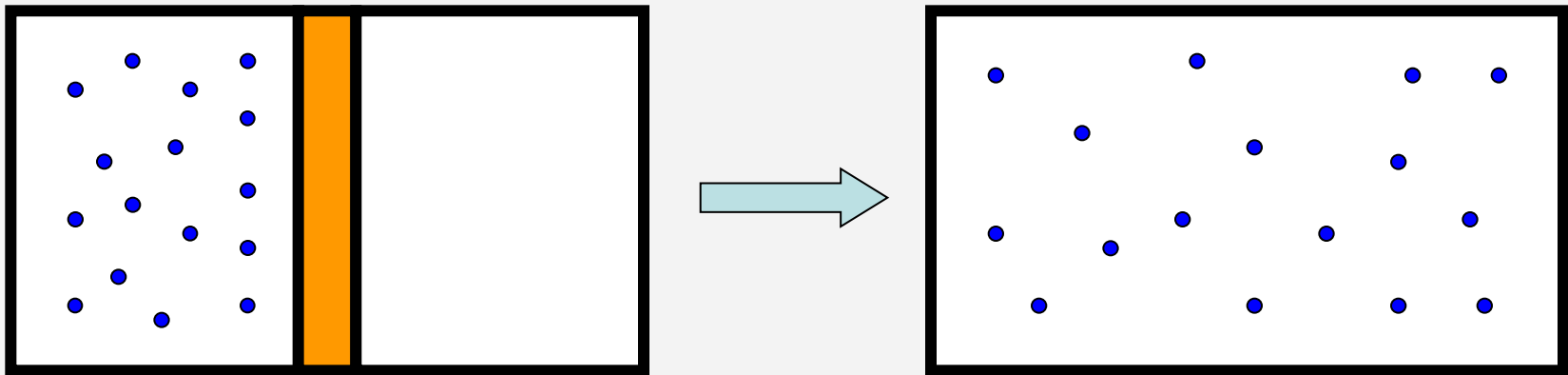
- Vimos que o **estado termodinâmico** (macroscópico) de um sistema pode ser descrito por um conjunto de **variáveis de estado** (ex.:  $p, V, T$ ). A estas variáveis damos o nome de **macroestados**.
- Mas, há inúmeras configurações moleculares que são compatíveis com um determinado macroestado. A estas,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



Ludwig E. Boltzmann  
Físico Austríaco  
1844 - 1906

# Entropia

## Exemplo: A expansão livre

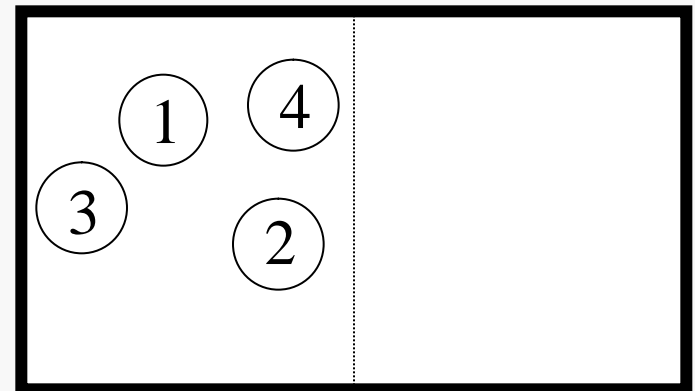
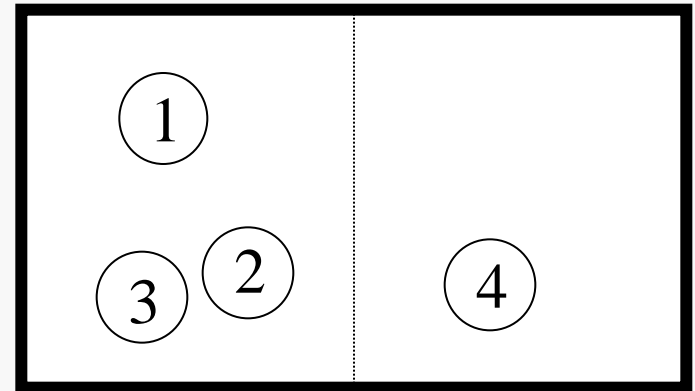
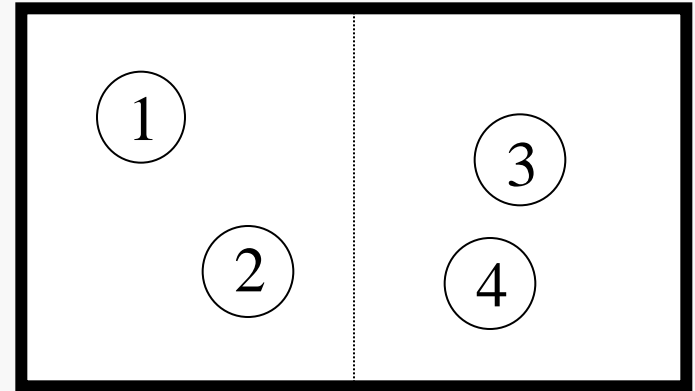
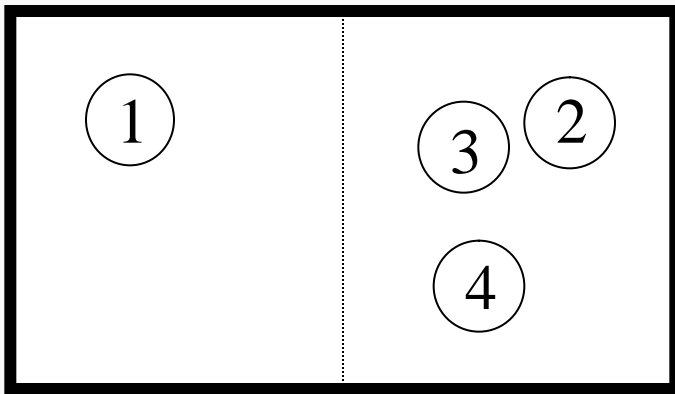
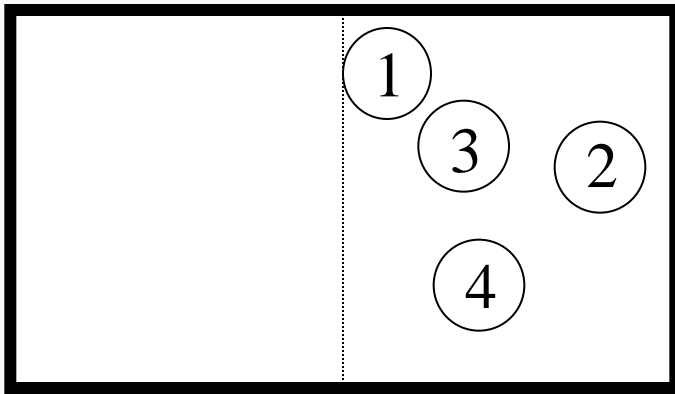


- Por que o sistema não retorna à sua configuração original espontaneamente ?
- Como podemos entender o aumento de entropia microscopicamente ?  $\Delta S \geq 0$  ?

# Entropia

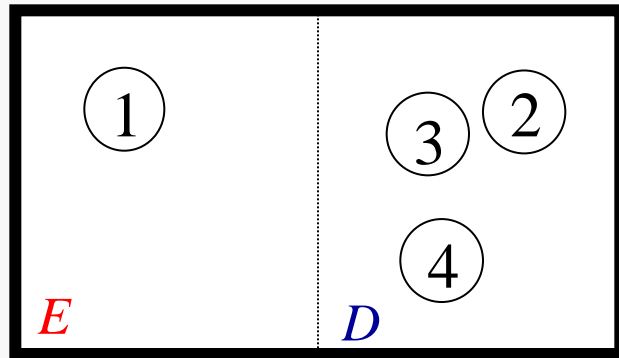
## Exemplo simples

(só 4 partículas idênticas!)

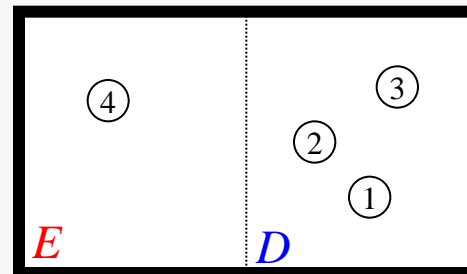
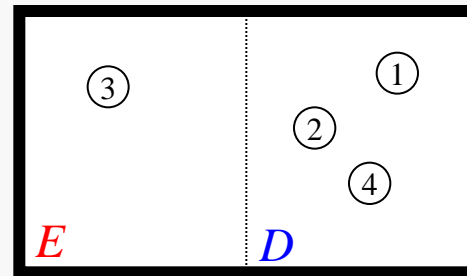
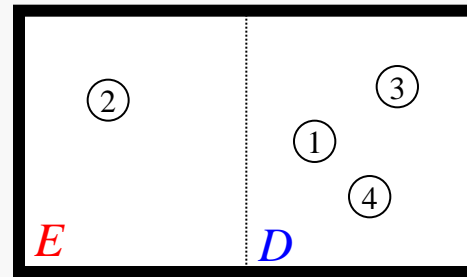
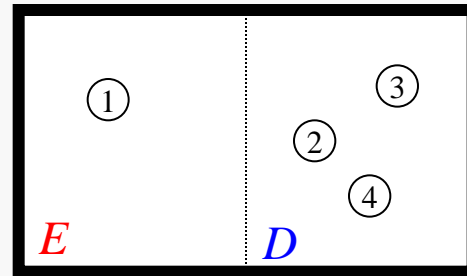


$N + 1$  Macroestados

## Macroestado



## Microestados correspondientes



Coeficientes binomiais:

$$\Omega =$$

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

$N + 1$   
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:

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

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

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

... mas  $P_{n_E, n_D}$  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 :

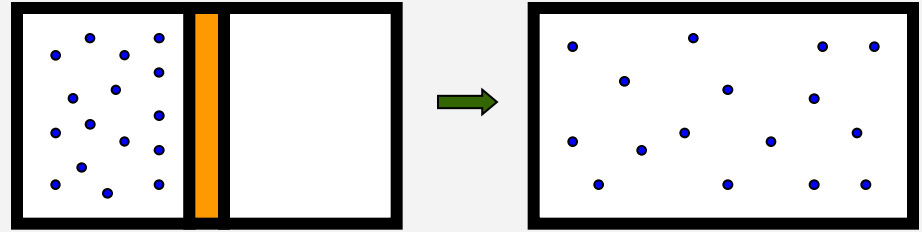
$$\Delta S = S_f - S_i = k \left[ \ln \Omega_f - \ln \Omega_i \right] = k \ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i}$$

$$S = k \ln \Omega$$



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 um volume  $V_m$  correspondente a cada molécula;
- Para  $N$  moléculas o número de microestados possíveis será, em cada caso:

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

# 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  $\Delta E_{\text{int}} = 0$  :

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

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



# Exemplo

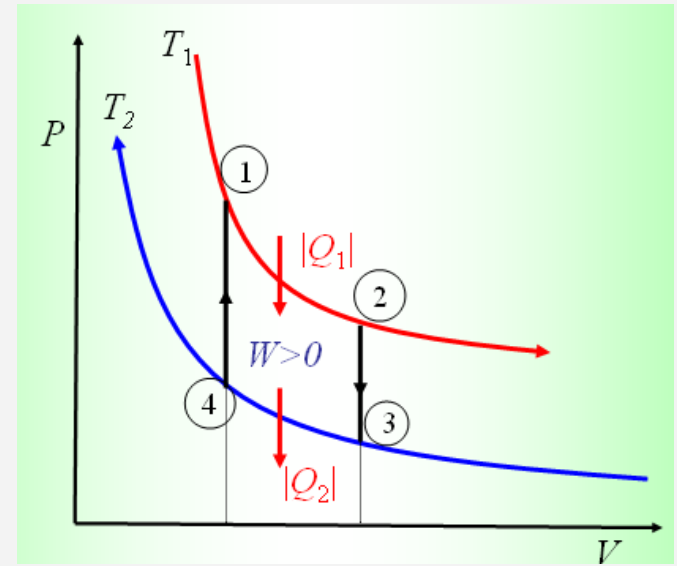
Uma máquina de Stirling usa  $n = 8,1 \times 10^{-3}$  mols de um gás ideal como combustível. A máquina opera entre  $95^\circ\text{C}$  e  $24^\circ\text{C}$  a 0,7 ciclos por segundo e o volume da substância dobra durante a expansão.

**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

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

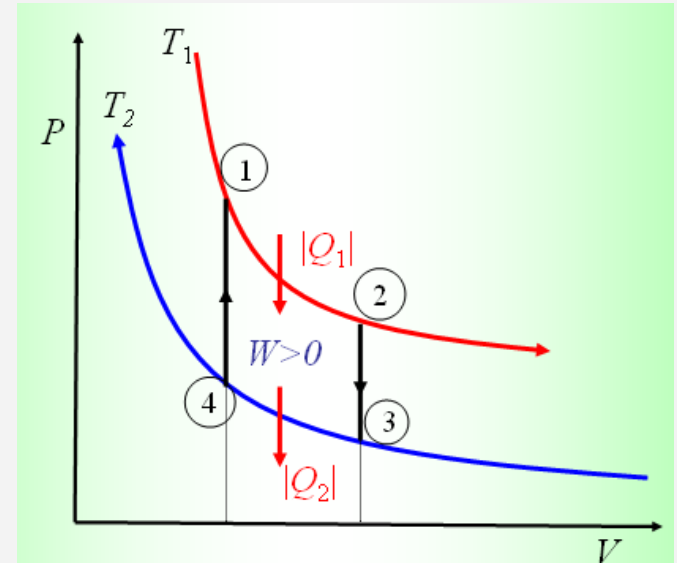
$$= \left\{ (8 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (8,31 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}) \times (95^\circ\text{C} - 24^\circ\text{C}) \ln 2 \right\} = 3,31 \text{ J}$$

# Exemplo

**b) Qual é a potência da máquina?**

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

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



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

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

**d) Rendimento da máquina?**

$$\varepsilon = W/Q_1 = 3,31/17 = 0,195 \quad (19,5\%)$$

# A segunda lei da Termodinâmica

*Convém notar que:*

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

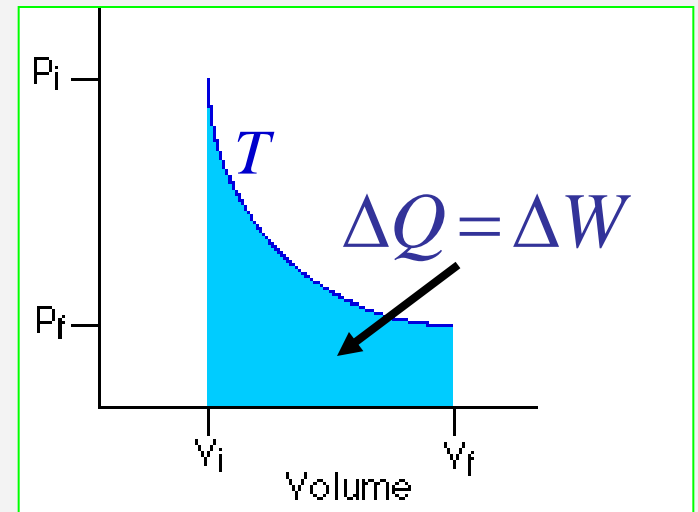
Na expansão isotérmica de um gás ideal tem-se, por exemplo:

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

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



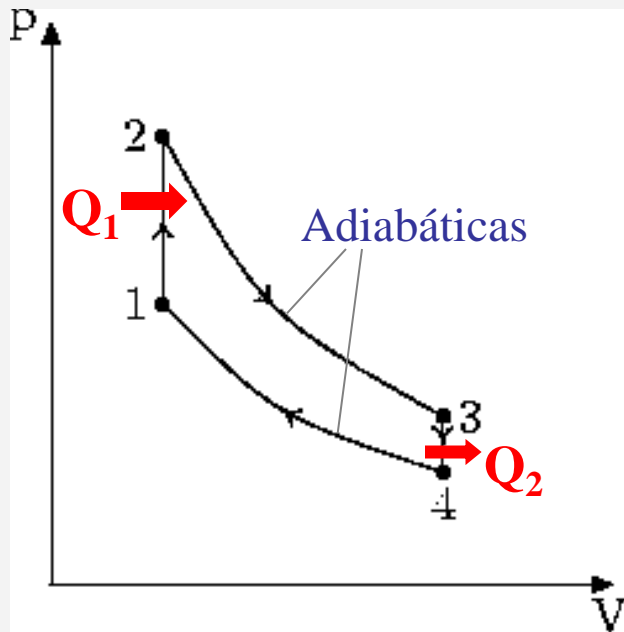
A completa transformação de calor em trabalho não é o **único efeito**.





# Ciclo de Otto

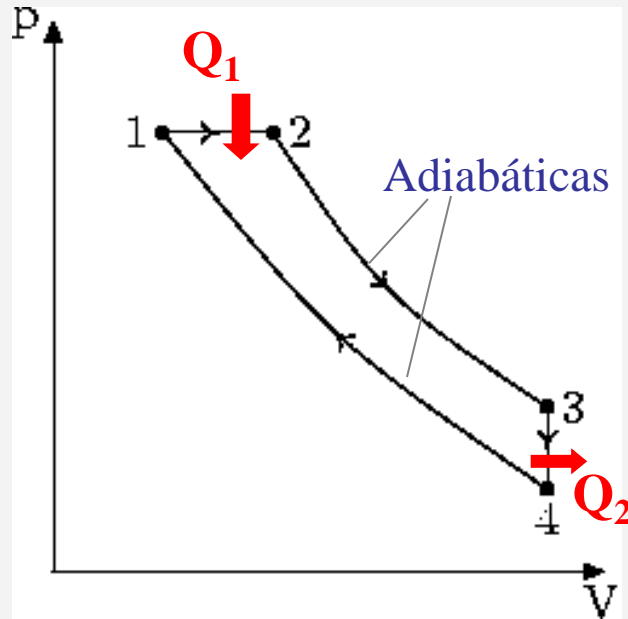
## Motor a gasolina



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

- 1 → 2 : Calor transferido a volume constante
- 2 → 3 : Expansão adiabática com trabalho realizado
- 3 → 4 : Calor rejeitado a volume constante
- 4 → 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