

2ª Aula do cap. 20 Entropia



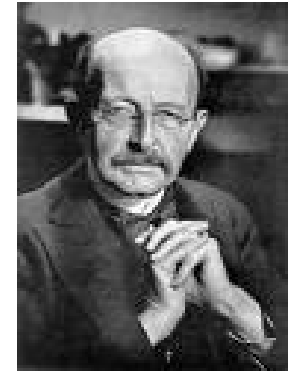
Lord Kelvin
(1824-1907)



Rudolf Julius Emmanuel
Clausius (1822 - 1888)



Ludwig Eduard
Boltzmann
1844-1906



Max Karl Ernst Ludwig
Planck 1858-1947

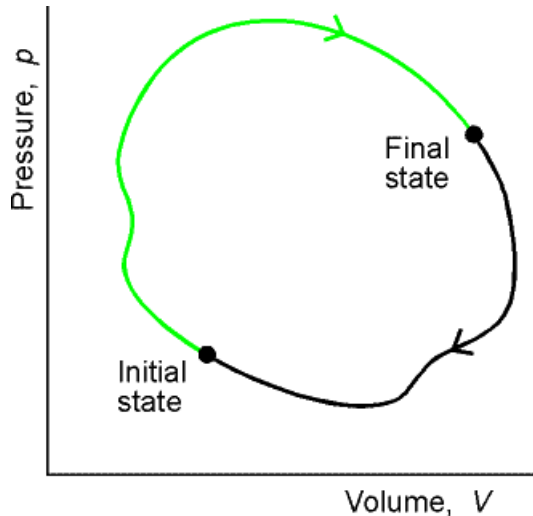


Wassily Kandinsky

Substantivo feminino 1. FÍSICA
(termodinâmica) função que define o
estado de desordem de um sistema; 2.
valor que permite avaliar esse estado
de desordem e que vai aumentando à
medida que este evolui para um estado
de equilíbrio; 3. medida de perda de
informação numa mensagem ou sinal
transmitido.

Entropia

A entropia é uma função de estado



Num ciclo termodinâmico, a variação global de uma função de estado é igual a zero

Uma forma simplificada de enunciar a Segunda Lei da Termodinâmica para um sistema completamente isolado: "**Todo sistema isolado tende a máxima desordem possível, isto é, a máxima Entropia compatível com seu estado termodinâmico, o estado final de máxima desordem corresponde ao Equilíbrio Termodinâmico**".

Entropia

A variável de estado relacionada com o Segundo Princípio da Termodinâmica, é a entropia S

Os sistemas isolados tendem à desordem e a entropia é uma medida dessa desordem

A ideia de entropia surgiu no seguimento de uma função criada pelo físico alemão Rudolf Clausius (1822-1888). Expressou a entropia em escala macroscópica pela primeira vez em 1865

A partir da equação que descreve a máquina de Carnot

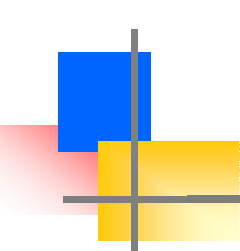
$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Obteve a relação $\frac{|Q_C|}{T_C} = \frac{|Q_H|}{T_H}$ a razão Q/T tem um significado especial

Se dQ_r for o calor transferido quando o sistema segue uma trajetória reversível entre dois estados, a variação da entropia, independentemente da trajetória real seguida, é igual a

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

A variação da entropia é inversamente proporcional à temperatura.



Entropia: Processos Reversíveis

A entropia é constante em processos reversíveis.

- Def: $\Delta S = \Delta Q / T$ $\Delta Q > 0$ adiciona a entropia
 $\Delta Q < 0$ diminui a entropia

No ciclo de Carnot: $\Sigma \Delta S = 0$

- Qualquer ciclo pode ser decomposto em mini-ciclos de Carnot.

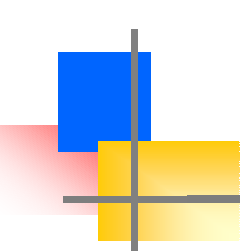
→ $\Sigma \Delta S = 0$ em *qualquer* ciclo reversível!

→ $\Delta S = S_f - S_i$ independente do caminho

→ S é uma variável de estado (como P , V , U , T , ...)

→ S do sistema diminui → S do ambiente aumenta

→ $S_{\text{Total}} = S_{\text{Sistema}} + S_{\text{Ambiente}} = \text{constante} \rightarrow \Delta S_{\text{Total}} = 0$



Entropia: Processos irreversíveis

Fatores que provocam irreversibilidades:

Atrito; Expansão brusca; Transferência de calor com diferença finita de temperaturas.

Resistência elétrica; Deformação plástica dos corpos; Reações químicas...

Atrito

Tem origem no movimento relativo de dois corpos.

A força de atrito desenvolve-se na interface de contato.

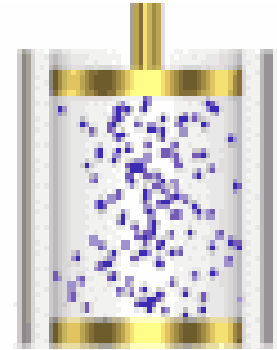
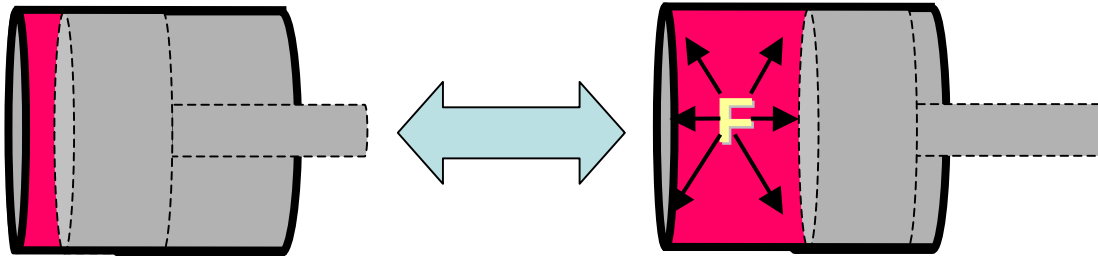
A energia fornecida sob a forma de trabalho é convertida em calor.

O processo é **irreversível**. O sistema e a vizinhança não podem voltar ao estado inicial.

Pode haver atrito entre **dois sólidos**, **um fluido e um sólido** ou até mesmo entre **dois fluidos**.

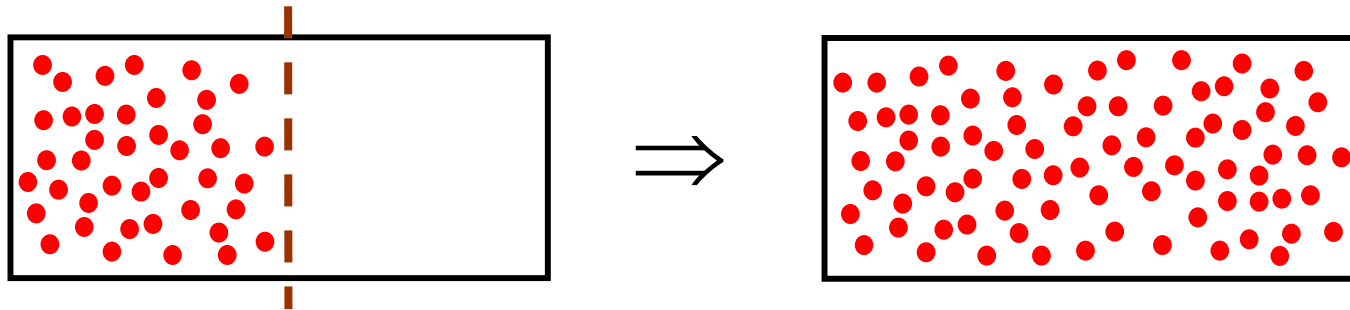
Processos Reversíveis X Irreversíveis

Expansão controlada / quase-estática



Trabalho $P\Delta V$ da expansão pode ser armazenado, (por ex. numa mola) e usado para levar o sistema de volta ao início.

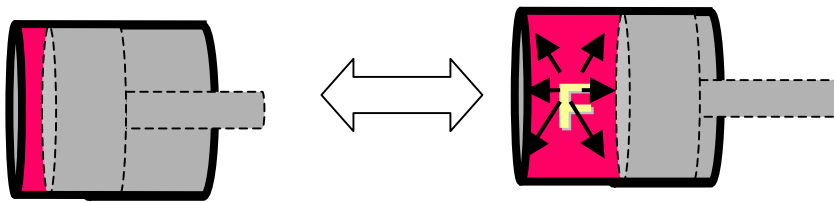
Expansão livre / descontrolada



Não tem como voltar atrás sem realizar trabalho. O processo é irreversível!
Ele **cria entropia!**

Processos Reversíveis X Irreversíveis

Expansão isotérmica

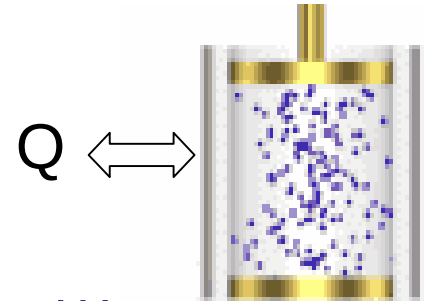


$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ \xrightarrow{Q=W} = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} dW$$

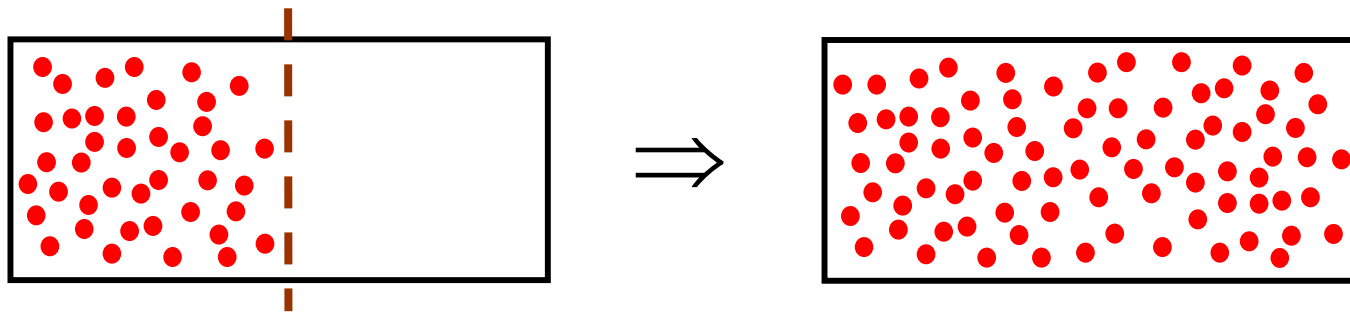
$$\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$$

$$\Delta S = \Delta Q / T = P \Delta V / T$$

$$\Delta S = nR \ln V_f / V_i$$



Expansão livre : Usamos uma expansão Isotérmica para deduzir.



Não se pode calcular ΔS pq T , P e V não estão definidos durante o processo!! Mas como S = função de estado $\rightarrow \Delta S = \Delta S(\text{Exp. Isot}) > 0$

Entropia: Processos irreversíveis

Fonte quente

T_H

$$\Delta S = - \Delta Q / T_H$$

*Diminuição
da entropia*

ΔQ

T_C

*Aumento da
entropia*

$$\Delta S = + \Delta Q / T_C$$

Sumidouro frio

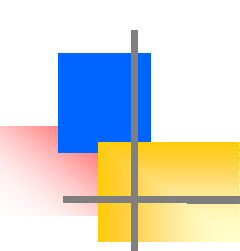
Transferência irreversível de calor
processo espontâneo

$$\Delta S = \int \frac{\Delta Q}{T_{\text{inf}}} = \int_{T+\Delta T}^T \frac{mc \, dt}{T} = mc \int_{T+\Delta T}^T \frac{dt}{T} = mc \ln\left(\frac{T}{T+\Delta T}\right)$$

Variação de entropia da fonte quente
que perdeu calor é -

$$\Delta S = \int \frac{\Delta Q}{T_{\text{inf}}} = \int_{T-\Delta T}^T \frac{mc \, dt}{T} = mc \int_{T-\Delta T}^T \frac{dt}{T} = mc \ln\left(\frac{T}{T-\Delta T}\right)$$

Variação de entropia da fonte fria que
recebeu calor é +



Entropia: Processos irreversíveis

Transferência irreversível de calor → processo espontâneo

Variação de entropia da fonte quente que perdeu calor é -

$$\Delta S_H = \int \frac{\Delta Q}{T_{\text{inf}}} = \int_{T+\Delta T}^T \frac{mc \, dt}{T} = mc \int_{T+\Delta T}^T \frac{dt}{T} = mc \ln\left(\frac{T}{T+\Delta T}\right)$$

Variação de entropia da fonte fria que recebeu calor é +

$$\Delta S_C = \int \frac{\Delta Q}{T_{\text{inf}}} = \int_{T+\Delta T}^T \frac{mc \, dt}{T} = mc \int_{T-\Delta T}^T \frac{dt}{T} = mc \ln\left(\frac{T}{T-\Delta T}\right)$$

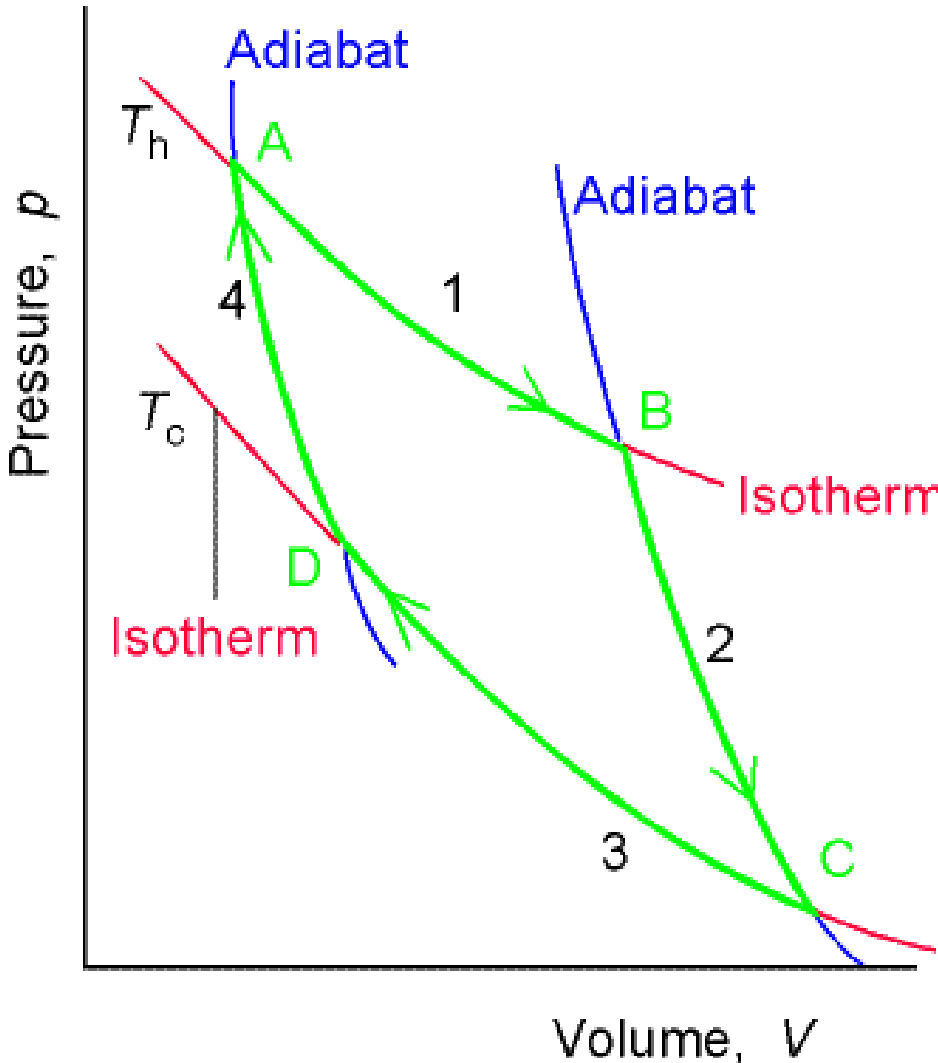
Variação de entropia para o sistema: $\Delta S_H + \Delta S_C$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = mc \ln\left(\frac{T}{T+\Delta T}\right) + mc \ln\left(\frac{T}{T-\Delta T}\right) = mc \ln\left(\frac{T^2}{T^2 - \Delta T^2}\right)$$

$$\Delta S = S_f - S_i \Rightarrow S_f > S_i \quad \text{A entropia aumenta}$$

Nos fenômenos naturais, existe uma tendência a evolução para um estado de maior desordem.

Ciclo de Carnot



- 1 Expansão isotérm. rever. a T_h
 q_h : calor fornecido (> 0)

$$\Delta S = \frac{q_h}{T_h}$$

- 2 adiabática rever.
não há troca de calor

$$\Delta S = 0$$

- 3 Compressão isotérm. rever. a T_c

q_c : calor liberado (< 0)

$$\Delta S = -\frac{q_c}{T_c}$$

- 4 Compressão adiabática rever.
não há troca de calor

$$\Delta S = 0$$



A 2ª Lei em termos de Δ Entropia

- Para que um processo seja reversível, ele deve ser feito de forma suficientemente “lenta” e “cuidadosa” para garantir que ele esteja sempre em equilíbrio!

$$\Delta S = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{ambiente}) = 0$$

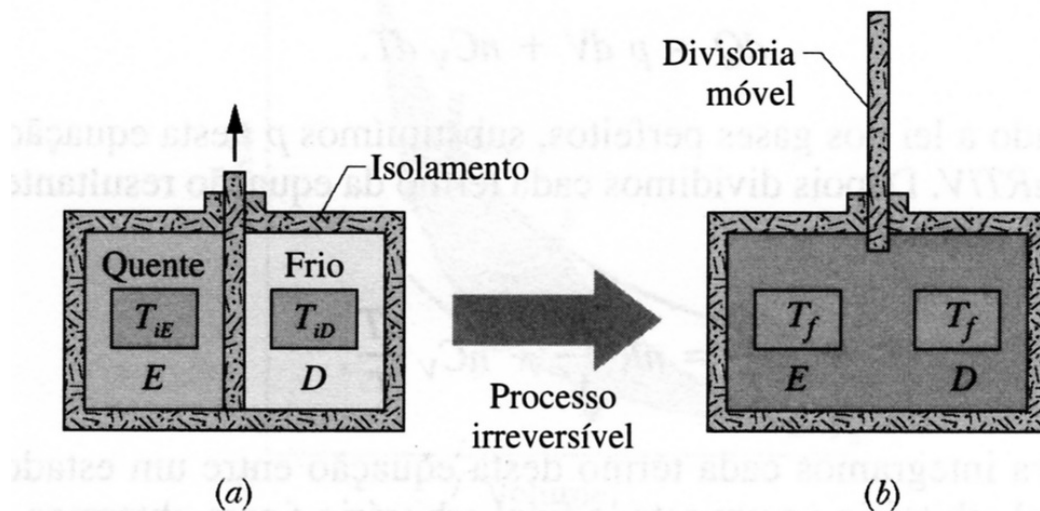
- Processos irreversíveis criam entropia

$$\Delta S = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{ambiente}) > 0$$

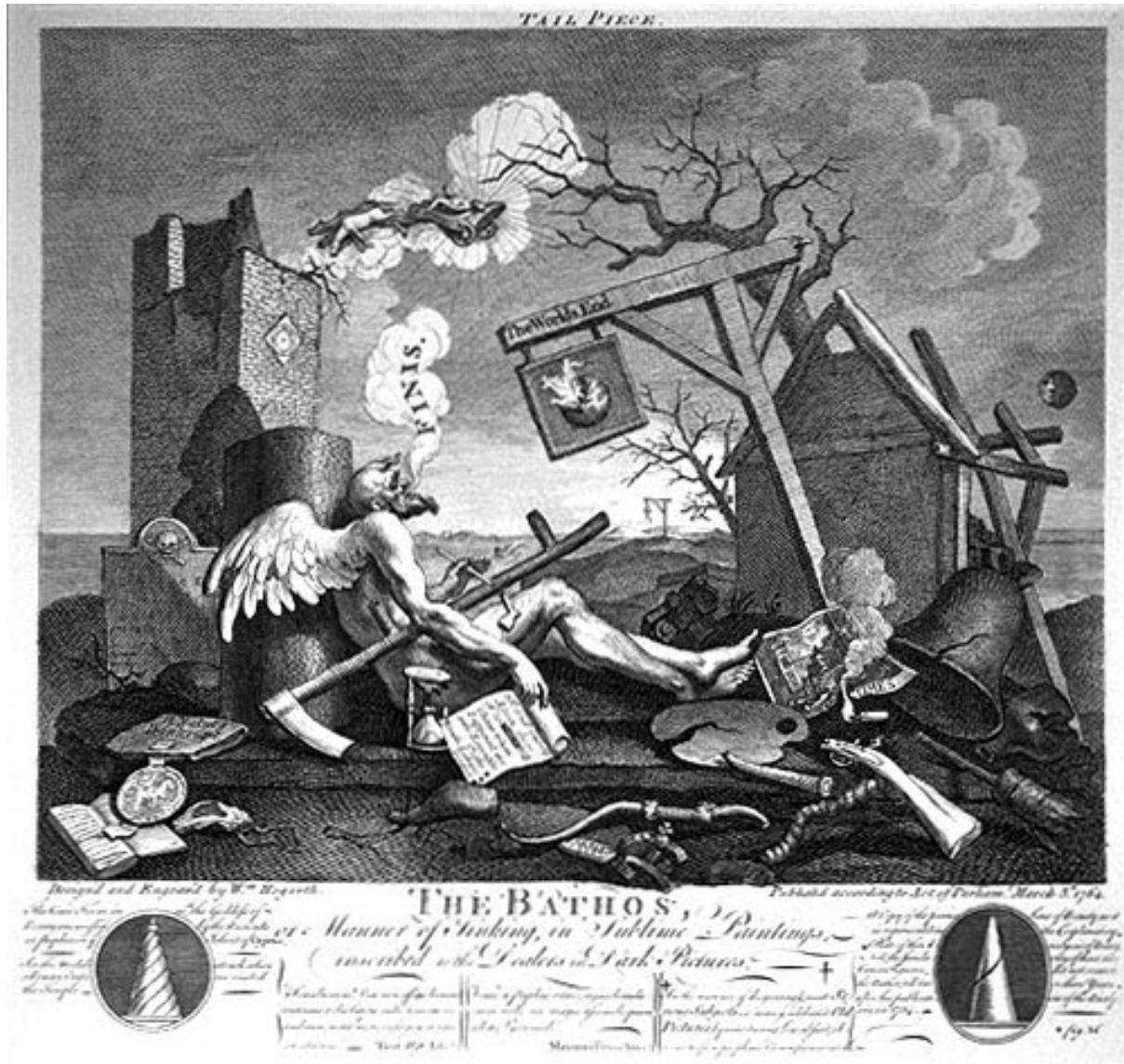
$$\Delta S \geq 0$$

A Energia do universo se conserva,
mas sua Entropia só aumenta!!

A figura abaixo mostra dois blocos de cobre idênticos de massa $m = 1,5 \text{ kg}$. O bloco E à temperatura de $T_{Ei} = 60^\circ\text{C}$ e o bloco D à temperatura de $T_{Di} = 20^\circ\text{C}$. Os blocos estão em uma caixa isolada termicamente e estão separados por uma divisória isolante. Quando levantamos a divisória, os blocos acabam chegando à temperatura de equilíbrio $T_F = 40^\circ\text{C}$ (figura b). Qual a variação da entropia resultante do sistema dos dois blocos durante este processo irreversível? (considere o calor específico do cobre 386 J/kg K).



A Morte Térmica do Universo

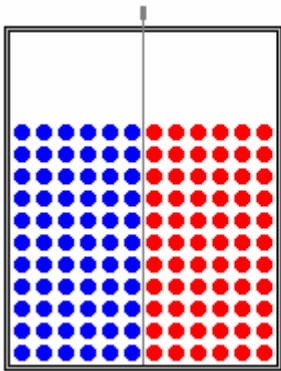


William Hogarth
(1697-1764)

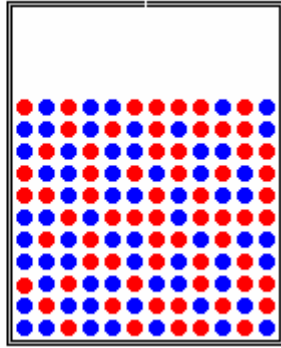
Em 1887 Boltzmann definiu a entropia dum ponto de vista microscópico

$$S \equiv k_B \ln W$$

Baixa entropia

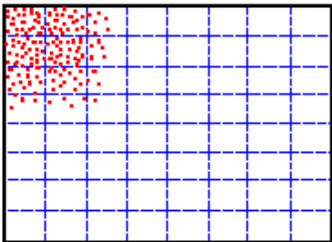
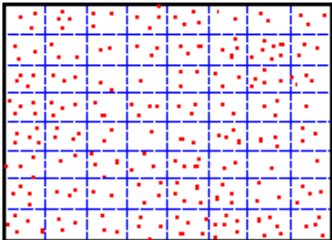


Alta entropia



W é o número de microestados possíveis para o sistema

Exemplo de Microestados - posições que uma molécula pode ocupar no volume



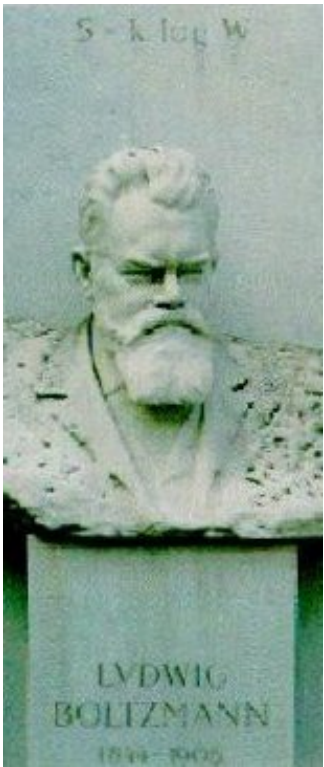
A entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema.

Entropia e o Segundo Princípio da Termodinâmica

Outra maneira de enunciar o segundo princípio da termodinâmica

“A entropia do Universo aumenta em todos os processos naturais”

O Epitáfio de Boltzmann



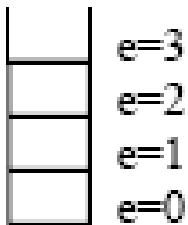
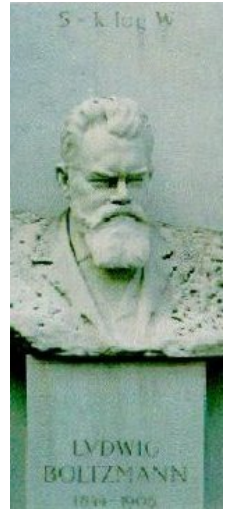
O passo decisivo para o estabelecimento dessa conexão entre os dois mundos foi dado pelo físico austríaco Ludwig Boltzmann, na segunda metade do século XIX, ao propor a ligação entre uma quantidade macroscópica chamada de entropia (introduzida pelo alemão Rudolf Clausius), com o número de estados microscópicos de um determinado sistema físico.

A fórmula matemática que exprime essa ligação é tão bela e tão concisa que é usada como epitáfio para o túmulo de Boltzmann, no Cemitério Central de Viena!

Entropia $S \equiv k_B \ln W$

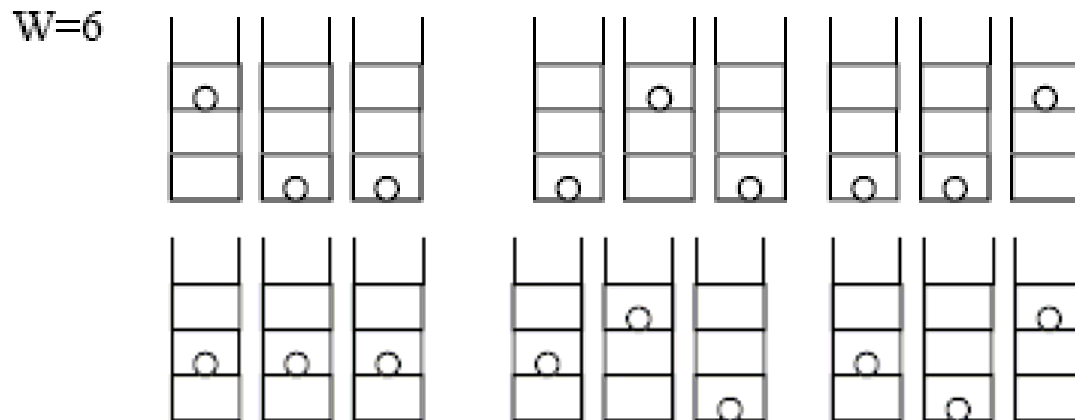
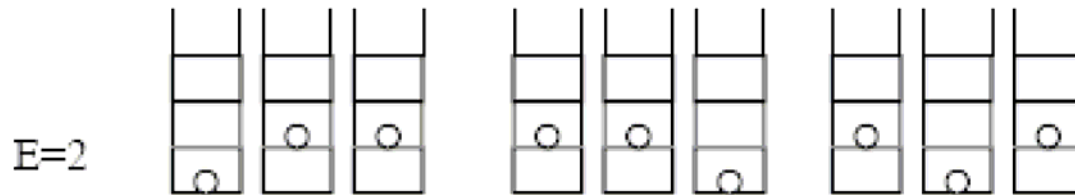
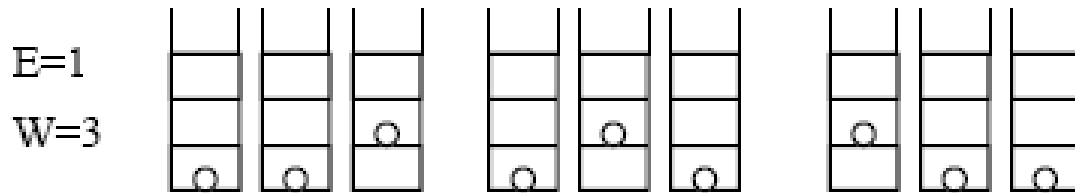
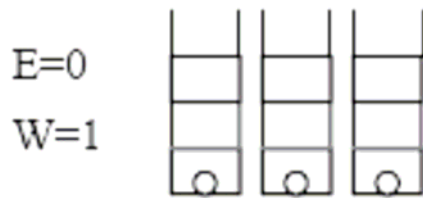
O Epitáfio de Boltzmann

Para entender a probabilidade **W** vamos discutir um exemplo simples. vamos considerar um sistema constituído por três moléculas em três caixas diferentes, nas quais as moléculas podem ocupar estados de energia crescentes dentro de cada caixa :



A Energia total do sistema é igual a soma das energias das três caixas: $E = e(1) + e(2) + e(3)$

O número de estados "microscópicos" disponíveis ao sistema depende da condição imposta a energia total E .

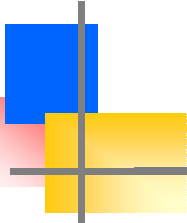


Se o sistema está restrito a uma energia interna total igual a zero, somente um único estado será acessível ao sistema, então neste caso

$W = 1$ e $S = 0$, correspondendo a maior ordem possível do sistema

Para uma energia total $E = 1$ o valor de W cresce para 3, para $E = 2$, $W = 6$, e

assim por diante, aumentando seu valor a medida que a energia cresce, atingindo estados cada vez mais desorganizados, correspondendo a valores mais elevados da **Entropia**.



O legado de Boltzmann



Se um sistema A tem entropia S_A e um sistema B tem entropia S_B , um sistema C, composto dos sistemas A e B, deve ter entropia $S_C = S_A + S_B$.

No entanto, probabilidades são **quantidades multiplicativas**.

Por exemplo, a probabilidade de obtermos um CINCO, ao lançarmos um dado, é $1/6$. Se lançarmos dois dados, a probabilidade de obtermos dois CINCOS consecutivos é $1/6 \times 1/6 = 1/36$.

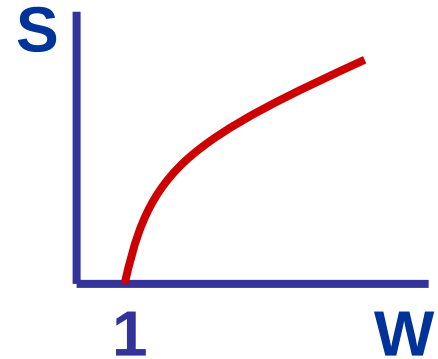
Entropias se somam, mas, probabilidades se multiplicam.

Como, então, relacionar a entropia de um estado com a probabilidade desse estado? Para contornar essa dificuldade, Boltzmann optou por definir a Entropia como proporcional ao **logaritmo** da probabilidade do macroestado.

O Epitáfio de Boltzmann



$$S = k \ln W$$



constante de Boltzmann = $1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$

$$k = 1,3806503 \cdot 10^{-23} \text{ J/K ou } k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K (não-SI)}$$

Segunda Lei da Termodinâmica:

A entropia de um sistema isolado nunca diminui.

O que é Temperatura?

$$\boxed{T = \frac{e}{s}} \Rightarrow \boxed{s = \frac{e}{T}}$$

Para a mesma mudança na energia:

Temperatura alta $\Rightarrow$ pequena variação da entropia

Temperatura baixa $\Rightarrow$ grande variação da entropia