

Entropia e Temperatura Macroscópica

①

Objetivo: → Mostrar explicitamente a relação entre a entropia e a temperatura de um corpo macroscópico.

→ Entendero que é uma equação de estado e escrever a equação de estado da entropia.

Ponto de Partida

2ª Lei da termodinâmica: Quando dois objetos estão em contato térmico, o equilíbrio ocorre quando a entropia total do sistema atinge seu máximo.

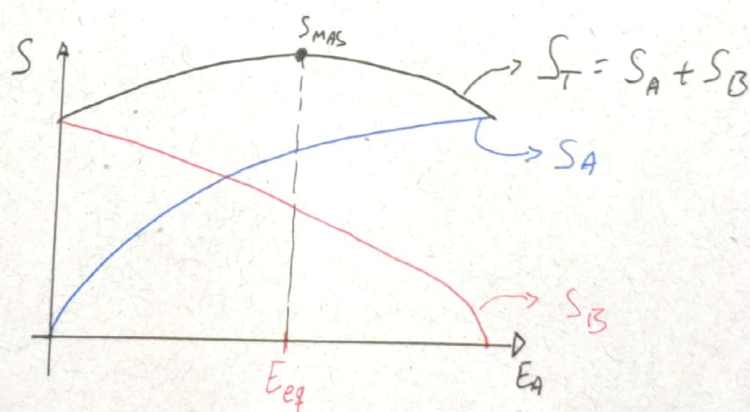


Figura 1

Definição para temperatura: Temperatura é a grandeza que é igual nos dois corpos que estão em equilíbrio térmico.

Portanto, na figura 1 e no equilíbrio, qual grandeza é igual nos 2 corpos?

Vamos olhar para a variação da entropia em função da energia: (2)

$$\frac{\Delta S_T}{\Delta E_A} = \frac{\Delta S_A}{\Delta E_A} + \frac{\Delta S_B}{\Delta E_A}$$

fazendo o limite de $\Delta E_A \rightarrow 0$;

$$\boxed{\frac{\partial S_T}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B}{\partial E_A}}$$

Olhando na figura 1, vemos que no equilíbrio

$$\frac{\partial S_T}{\partial E_A} = 0 \quad \therefore \quad \frac{\partial S_A}{\partial E_A} = - \frac{\partial S_B}{\partial E_A}$$

↳ Lembrando que
 $E_A = E - E_B$
 ↓
 constante

$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B}$$

Vamos recapitular a definição de S :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad ; \quad k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

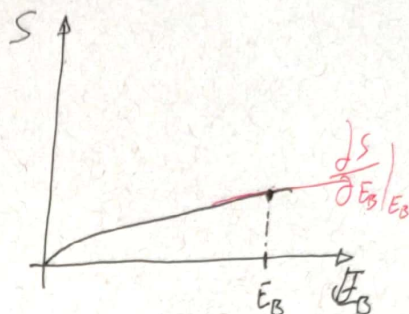
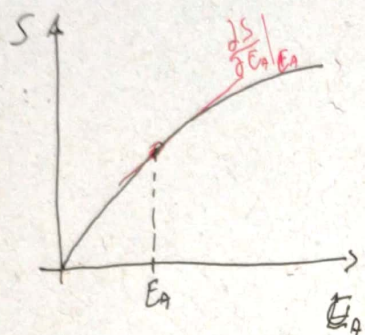
$$\text{Unidade} \Rightarrow \left[\frac{\partial S}{\partial E} \right] = \frac{\text{J/K}}{\text{J}} = \frac{1}{\text{Kelvin}}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

→ Não vou provar, mas é possível

(3)

Exemplo:



Quem doa energia para quem?

Fica evidente nas figuras que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E_A} \right|_{E_A} > \left. \frac{\partial S}{\partial E_B} \right|_{E_B}$$

Portanto, se tirarmos energia do sistema B e dermos para o A, a variação de Entropia do Sistema total aumenta. Do ponto de vista das temperaturas, sabemos que a energia flui do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. Isso também é verificado, pois:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{1}{T_A} > \frac{1}{T_B} ; \text{ Logo } T_B > T_A \text{ e tudo que a}$$

gente já sabia permanece inalterado.

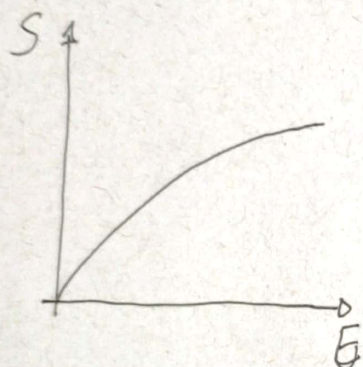
Também é possível escrever:

(4)

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} \Leftrightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}$$

2ª Lei: A energia sempre flui do corpo com menor $\frac{\partial S}{\partial E}$ para o corpo com maior $\frac{\partial S}{\partial E}$.

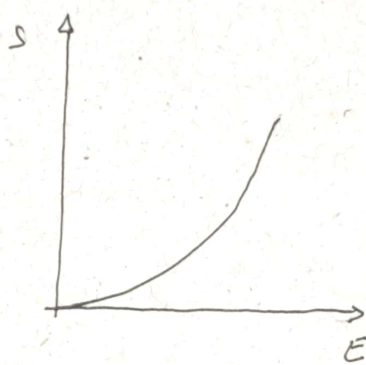
Analisando 3 curvas de entropia!



Conforme E cresce
S aumenta e

$\frac{\partial S}{\partial E}$ diminui, logo:

$$\frac{\partial E}{\partial T} > 0$$

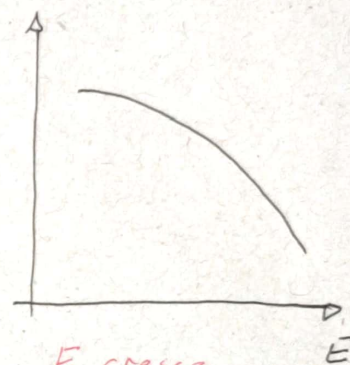


E cresce

S aumenta

e $\frac{\partial S}{\partial E}$ aumenta

$$\therefore \frac{\partial E}{\partial T} < 0$$



E cresce

S diminui

e $\frac{\partial S}{\partial E}$ é negativo

$$\therefore T < 0!$$

Lembrando que $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$

$$C_V > 0$$

$$C_V < 0$$

Esse será um
seminário!

Vemos que se soubermos $S(E, V, N)$ podemos obter a temperatura do sistema em qualquer situação. Mais adiante mostraremos que é possível obter TODAS as grandezas termodinâmicas a partir dessa equação que é chamada de Equação Fundamental:

$$S(E, V, N) = k_B \ln(\Omega(E, V, N))$$

Em termodinâmica existem inúmeras equações fundamentais, outra equação fundamental, seria escrever a energia em termos da entropia, volume e N :

$$E(S, V, N)$$

Aplicação no gás Ideal monoatômico

A multiplicidade do gás Ideal monoatômico é:

Ver texto complementar ou aula 5.11.

$$\Omega(E, V, N) = f(N) V^N E^{\frac{\lambda}{2}N}$$

onde λ é o número de graus de liberdade.

$$\text{Mono} = 3$$

$$\text{Di} = 5$$

$$\text{Tri} = 6$$

$$\Omega = f(N) V^N E^{\frac{3N}{2}}$$

Logo

$$S = k_B \ln(f(N) V^N E^{\frac{3N}{2}}) = N k_B \ln(\sqrt[3]{f(N)} V) + \frac{3}{2} N k_B \ln(E)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} N K_B \frac{1}{E}$$

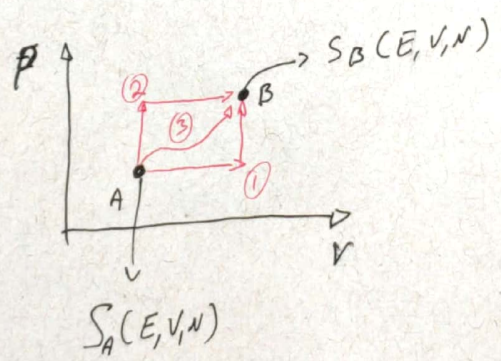
$$\boxed{E = \frac{3}{2} N K_B T}$$

Podemos também calcular a Capacidade Térmica a volume constante:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$\boxed{C_V = \frac{3}{2} N K_B}$$

É importante ressaltar que a equação fundamental da entropia é uma equação de estado.



$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3$$

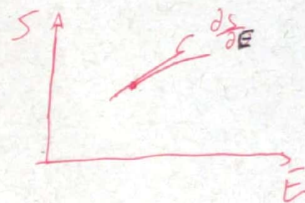
Nem sempre é possível obter a entropia a partir das propriedades microscópicas. Por exemplo, em sistemas macroscópicos com muitos mols. ~~de~~ Como obter a entropia nesses sistemas?

Vamos Pegar um sistema que possui N e V constante, e que está a uma temperatura T .

(7)

$$dE \Rightarrow dS$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE$$



$$dS = \frac{dE}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{dE}{T}$$

Lembrando da 1ª Lei da Termodinâmica:

$$dE = Q - W \quad \uparrow 0, \text{ pois } V = \text{cte}$$

$$\Delta S = \int \frac{Q}{T}$$

Isso só é verdade para T constante, (ou muito próximo disso).

$$S(\text{Estado}) - S(T=0) = \int_{T=0}^T \frac{Q}{T}$$

Isso só é possível num regime de transformação quasi-estático.

3ª Lei: A entropia de um sistema termodinâmico no estado fundamental ($T=0$) é 0. * Existe exceções em alguns sistemas quânticos.

Como Q é muito pequeno:

$$Q = C_v dT$$

$$\therefore \Delta S = \int_i^f \frac{C_v dT}{T}$$

Se $c_v \approx \text{cte.}$

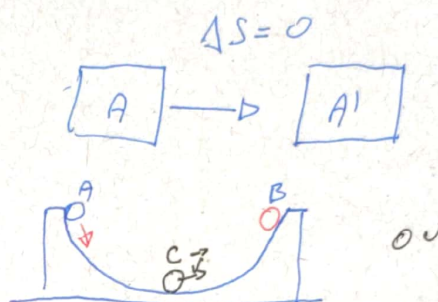
(8)

$$\Delta S = C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_v \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

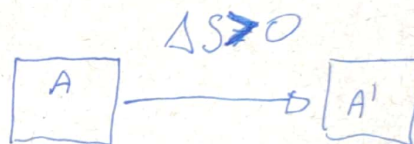
Exemplo:

Entropia e a Reversibilidade dos processos Termodinâmicos.

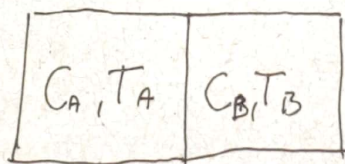
Reversível: $\Delta S = 0$



Irreversível: $\Delta S > 0$



Exemplo:



Dois corpos com capacidades Térmicas definidas e temperaturas iniciais T_A e T_B que $T_A > T_B$:

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$C_A (T - T_A) + C_B (T - T_B) = 0$$

$$T = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$$

É em relação a entropia?

⑨

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^T C_A \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_B = \int_{T_B}^T C_B \frac{dT}{T}$$

CUIDADO! Essas equações só podem ser utilizadas em processos quasi-estáticos ($T = \text{cte}$). Não é o caso desse processo. Contudo, como a entropia é uma função de estado, é possível pensar num processo quasiestático ~~que~~ que leve o sistema do mesmo estado inicial para o mesmo estado final.

$$\therefore \Delta S_A = C_A \ln\left(\frac{T}{T_A}\right) < 0$$

$$\Delta S_B = C_B \ln\left(\frac{T}{T_B}\right) > 0$$

$$\Delta S_T = \Delta S_A + \Delta S_B > 0 \Rightarrow \text{PROVEM ISSO!}$$

Exemplo: $m = 200 \text{ g}$ de água e $T_i = 20^\circ\text{C} \rightarrow T_f = 100^\circ\text{C}$

Qual ΔS ?

$$C_V = m \cdot c = 200 \text{ cal/K} \approx 840 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C_V \frac{dT}{T} = 840 \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 200 \text{ J/K}$$

~~$$\Delta S = k_B \ln(\Delta \Omega)$$~~

$$\Delta S = S_f - S_i$$

~~$$\Delta \Omega = e^{\frac{\Delta S}{k_B}} = e$$~~

$$\Delta S = k \ln \Omega_f - k \ln \Omega_i$$

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right)$$

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = e^{\frac{\Delta S}{k}}$$

$$\Omega_f = \Omega_i e^{\frac{\Delta S}{k}} = \Omega_i e^{1,5 \times 10^{25}}$$

Problema!

$$S(F) = S(T=0) + \underbrace{\int_{T=0}^{T_F} C_v \frac{dT}{T}}$$

Para essa equação ser possível $C_v \neq \text{cte}$, caso contrário a integral diverge em $T=0$. Ou seja:

$$\left. \begin{array}{l} C_v \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0 \end{array} \right\} \text{(3ª Lei alternativa)}$$

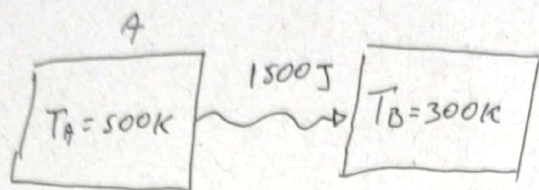
→ Isso é verificado experimentalmente e foi um mistério da termodinâmica até o advento da Mec. Quântica Energia do sólido de Einstein:

$$E = h\nu \cdot q \text{ onde } q \text{ é um inteiro.}$$

Se eu tentar dar energia menor que $h\nu$ o sistema simplesmente rejeita essa energia. ~~Rejeita~~

(11)

Exemplo:



$$\Delta S_A = \frac{Q_A}{T_A} = \frac{-1500}{500} = -3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_B = \frac{Q_B}{T_B} = \frac{1500}{300} = 5 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_T = 2 \text{ J/K}$$

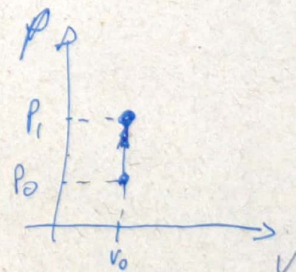
Note que não é possível fazer uma analogia entre entropia e qualquer grandeza conservativa, pois não há conservação da entropia.

Exemplo: Um gás ideal que sofre 2 transformações

$$i) (V_0, P_0) \rightarrow (V_0, P_i)$$

$$ii) (V_0, P_0) \rightarrow (V_i, P_0)$$

$$i) \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C_V \frac{dT}{T} = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$



Lembrando: $T = \frac{PV}{Nk}$, logo se $V = \text{cte}$ $\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_i}{P_0}$

$$\therefore \Delta S = C_V \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right)$$

ii) Analogamente ao Caso 1:

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{V_i}{V_0} \right)$$

→ Capacidade térmica a Pressão Cte

Mais a frente vamos discutir as diferenças.

Exercício: Um gás com capacidade térmica C_v e temperatura T_i , está em contato térmico com um reservatório térmico a temperatura T_0 .
Calcule as variações de entropia dos 2 sistemas e mostre que a entropia total é positiva sempre que $T_0 \neq T_i$.