

# Entropia e a 2<sup>a</sup> Lei da Termodinâmica

Carlos Eduardo Aguiar

Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física

Instituto de Física – UFRJ

2019

Nenhuma outra lei científica contribuiu mais para a liberação do espírito humano que a segunda lei da termodinâmica. Ela é a base para a compreensão do motivo de *qualquer* mudança ocorrer.

P. Atkins, *Four Laws that Drive the Universe*

- “Não conhecer a 2ª lei da termodinâmica equivale a nunca ter lido um trabalho de Shakespeare”

C. P. Snow, *The Two Cultures*

- “Na verdade eu tenho sérias dúvidas sobre se Snow entendia a 2ª lei, mas concordo com seus sentimentos”

P. Atkins, *Four Laws that Drive the Universe*

- “Termodinâmica é algo que alguma outra pessoa certamente entende.”

(estudantes de Física, segundo E. Lieb e J. Yngvason)

- “Ninguém sabe o que é entropia, de modo que você sempre terá a vantagem em um debate.”

(conselho de J. von Neumann a C. Shannon)

- “A termodinâmica é uma ciência com fundamentos seguros e definições claras.”

J. C. Maxwell

- “Todo matemático sabe que é impossível entender um curso elementar de termodinâmica.”

V. I. Arnold



*“A culpa é da entropia.”*

# Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

# Sumário

- A seta do tempo
- Entropia estatística
- Formulação entrópica da 2ª lei
- Definição termodinâmica de temperatura
- Formulações de Clausius e Kelvin da 2ª lei
- Eficiência de máquinas térmicas; teorema de Carnot
- Desigualdade de Clausius
- Definição termodinâmica da entropia
- Definição termodinâmica de pressão
- Equações de estado de sistemas ideais
- Distribuição de Boltzmann

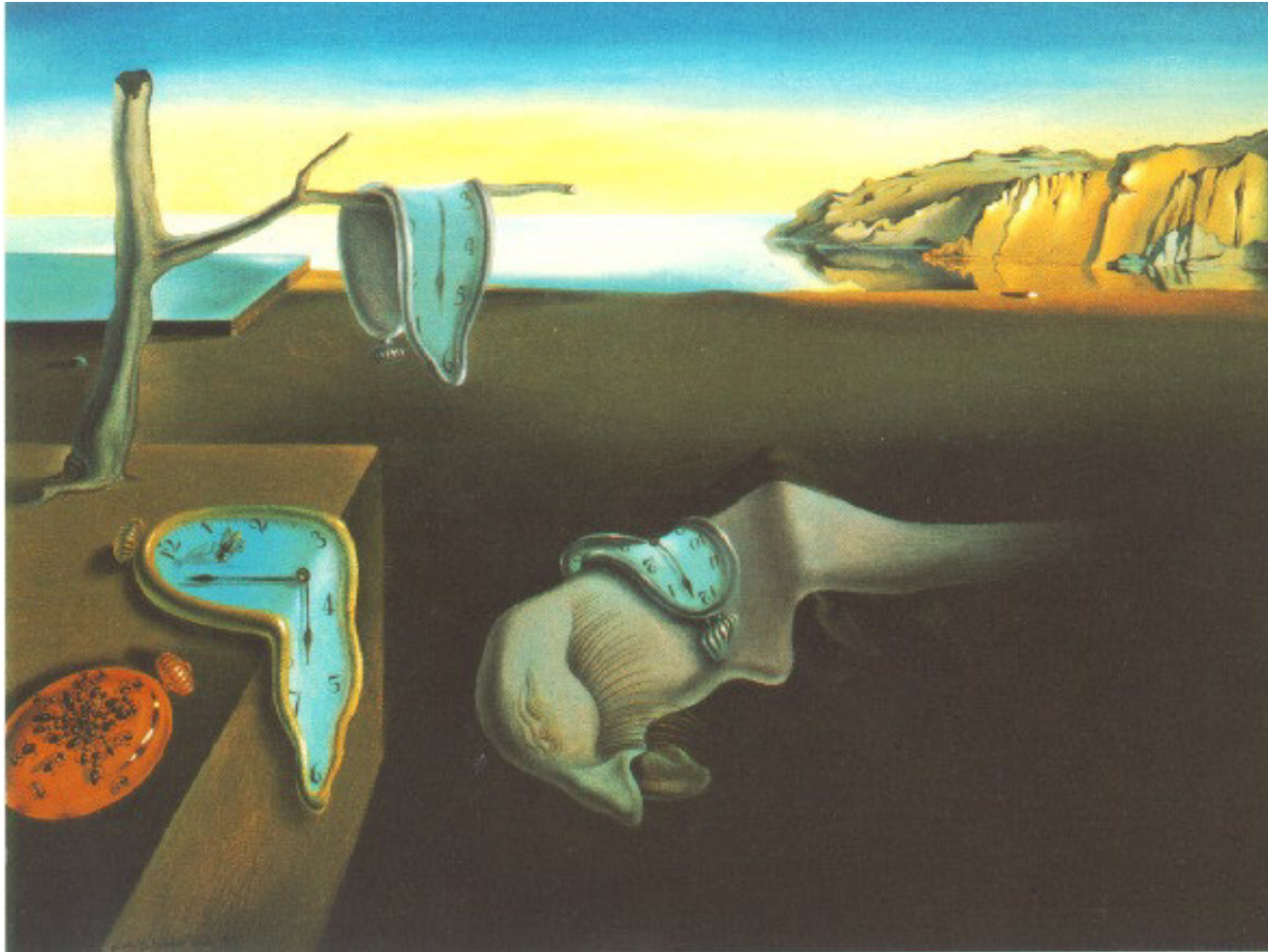
[http://www.if.ufrj.br/~carlos/  
fisterm/livro-2a-lei.pdf](http://www.if.ufrj.br/~carlos/fisterm/livro-2a-lei.pdf)

Entropia e a Segunda  
Lei da Termodinâmica

MARCOS MOURA  
CARLOS EDUARDO AGUIAR

*MNPEF - UFRJ*

# A Seta do Tempo

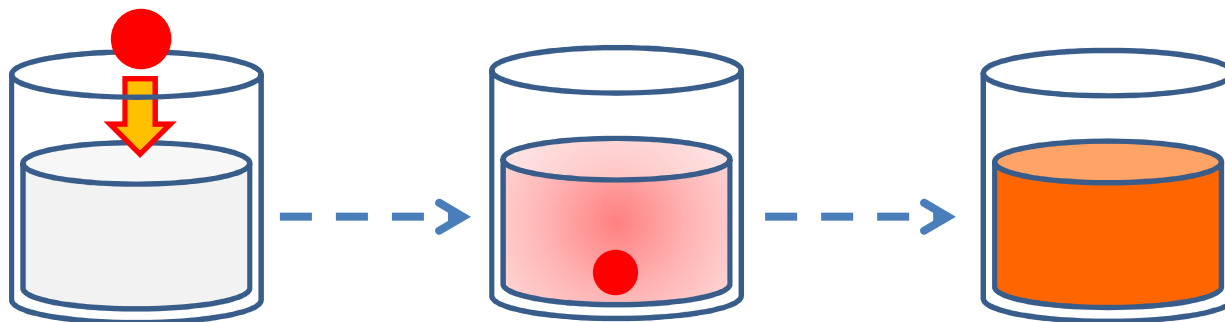
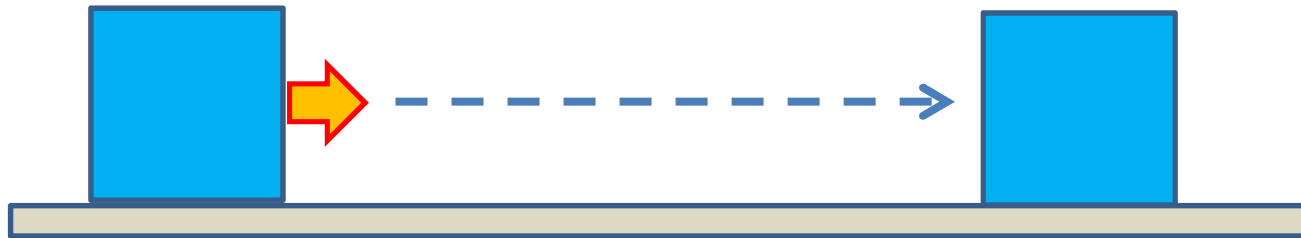


O tempo acaba o ano, o mês e a hora,  
a força, a arte, a manha, a fortaleza;  
o tempo acaba a fama e a riqueza,  
o tempo o mesmo tempo de si chora.

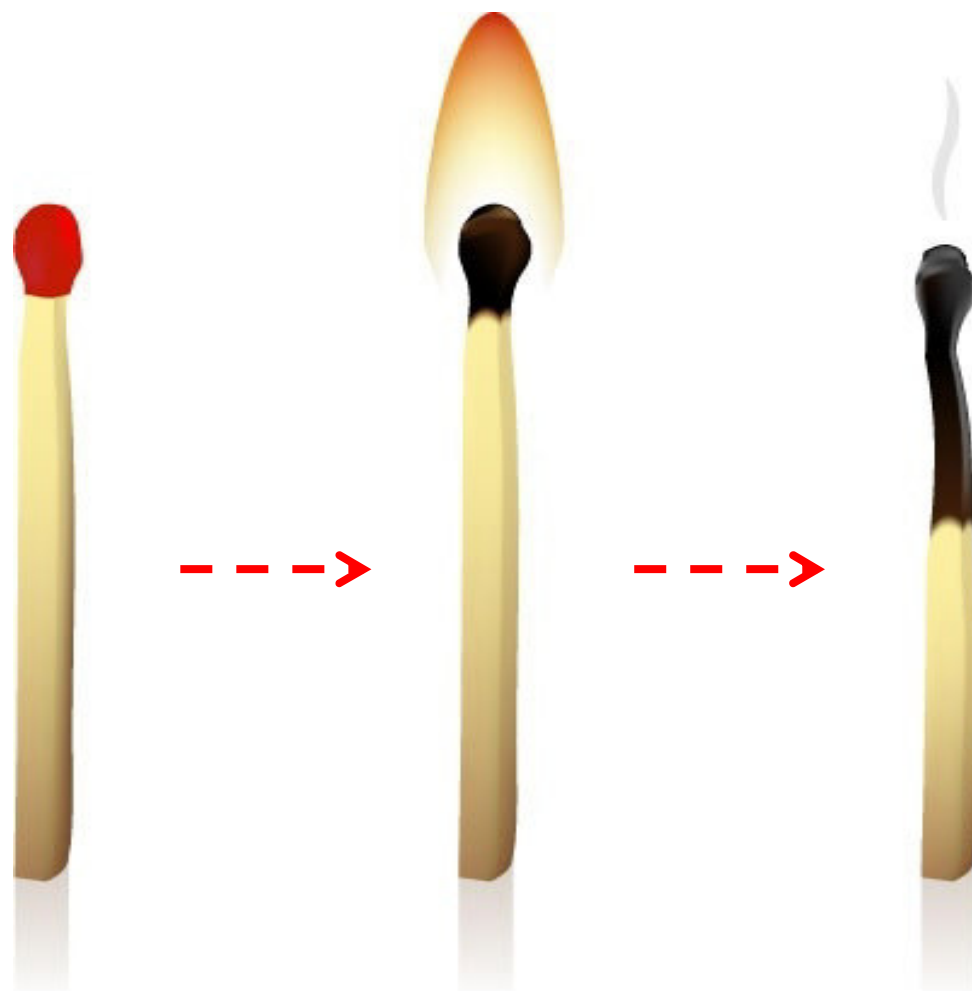
*Luís de Camões*



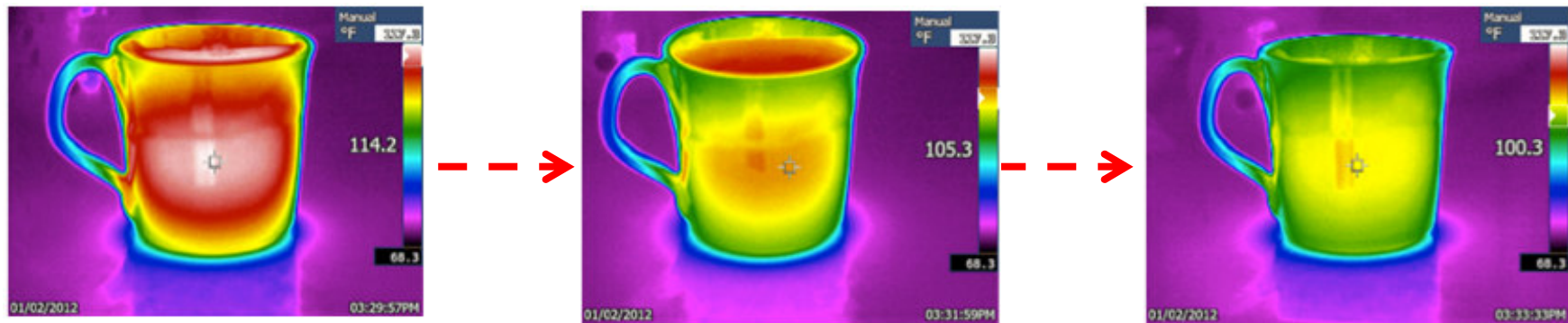
# Irreversibilidade



# Irreversibilidade



# Irreversibilidade



# Irreversibilidade

Os processos cotidianos são *irreversíveis*; eles não ocorrem espontaneamente na ordem temporal reversa.

## Pergunta:

Qual lei dinâmica (microscópica) da física determina um sentido para a passagem do tempo?

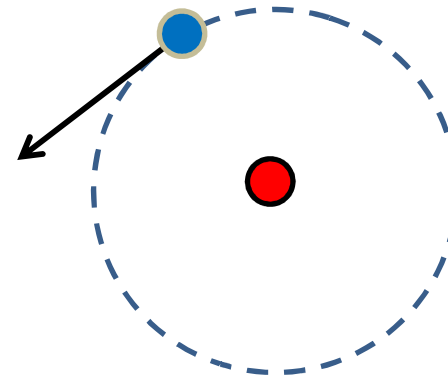
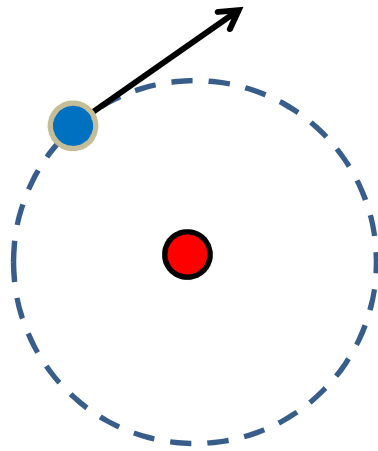
## Resposta:

Nenhuma. As leis físicas fundamentais não distinguem passado de futuro.

*Há uma exceção: a interação fraca viola a simetria de inversão temporal.*

# As leis da física são reversíveis

Por exemplo:  $F = G \frac{mM}{r^2}$



As leis fundamentais da física não distinguem passado de futuro.

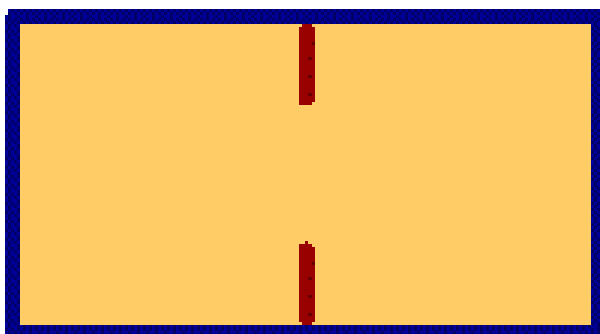
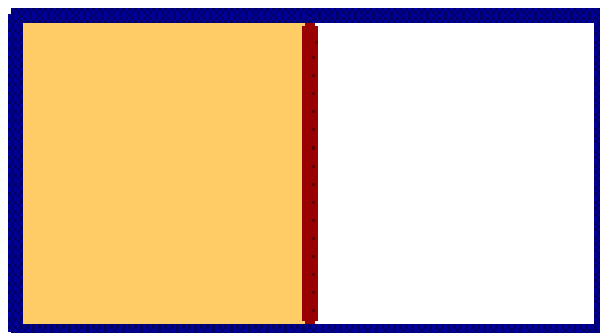
mas...

As transformações à nossa volta são irreversíveis.

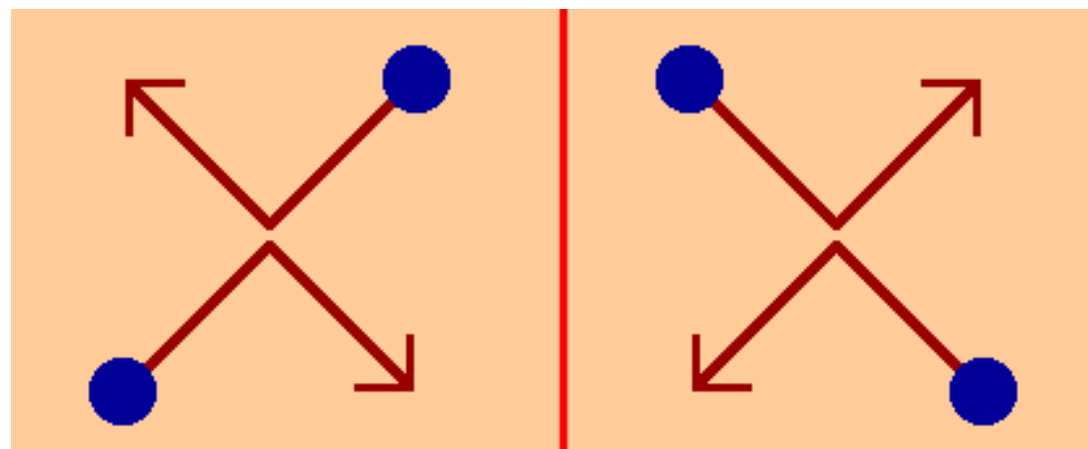
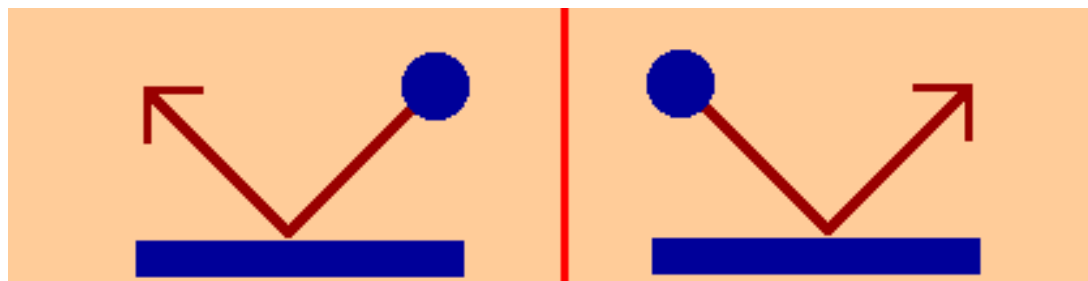


Ludwig Boltzmann

# Irreversível

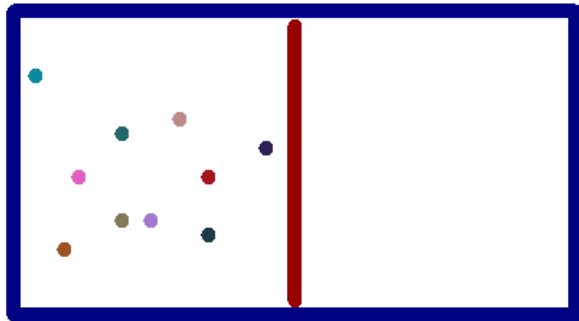


# Reversível

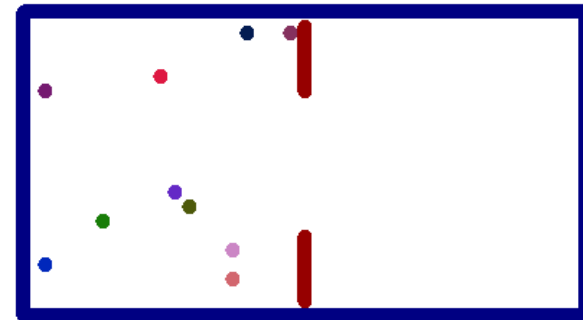
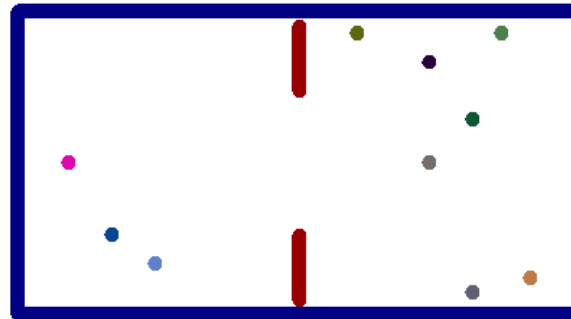




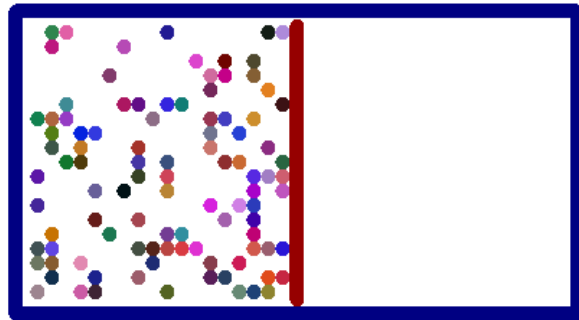
# Simulação da expansão livre



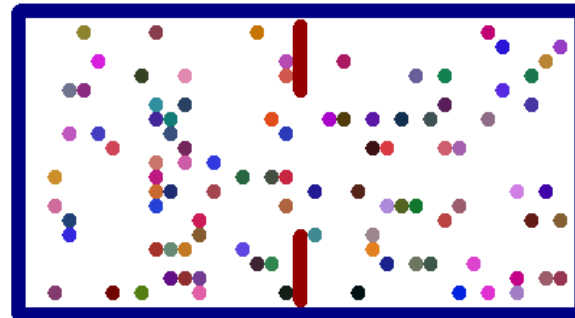
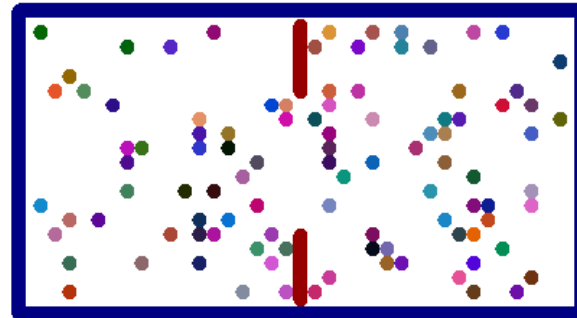
10 partículas



# Simulação da expansão livre



100 partículas



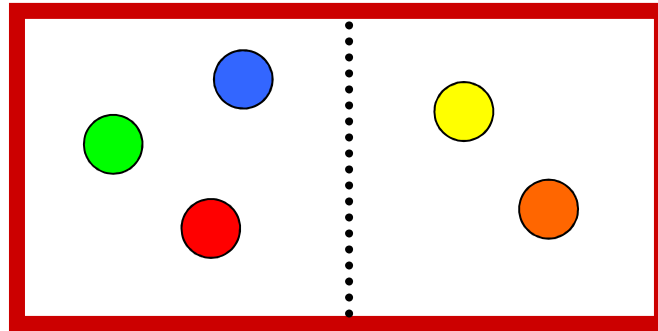
...

$$T_{100} \approx 10^{27} T_{10}$$

A seta do tempo (irreversibilidade)  
surge quando o número de partículas  
é grande!

Por quê?

# Estados Macroscópicos e Microscópicos



## Microestado

**Esquerda:** verde, azul, vermelha

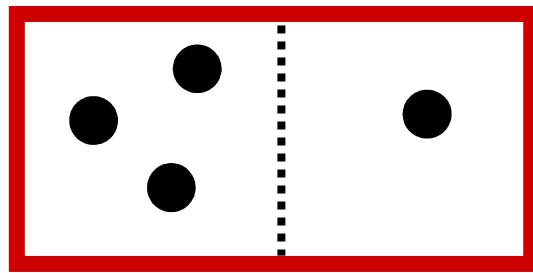
**Direita:** amarela, laranja

## Macroestado

**Esquerda:** 3 partículas

**Direita:** 2 partículas

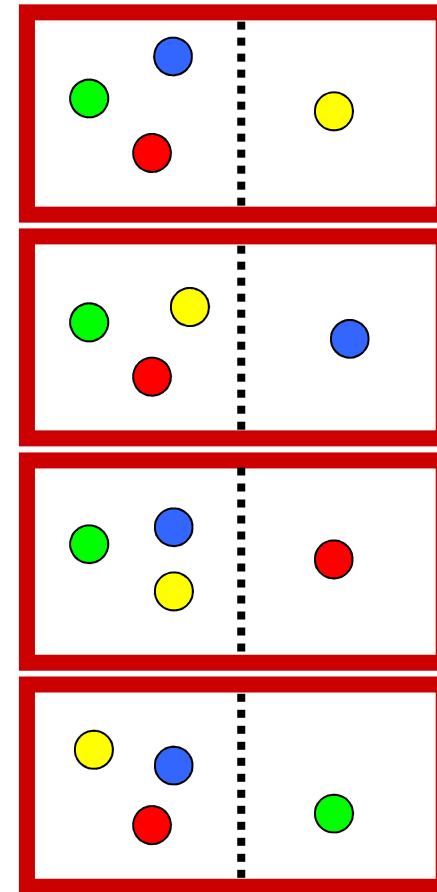
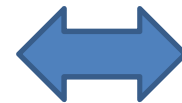
A um macroestado  
podem corresponder  
vários microestados



1 macroestado

esquerda = 3

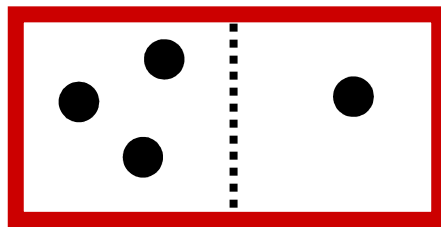
direita = 1



4 microestados

# Multiplicidade

*A multiplicidade de um macroestado é o número de microestados que correspondem a esse macroestado.*

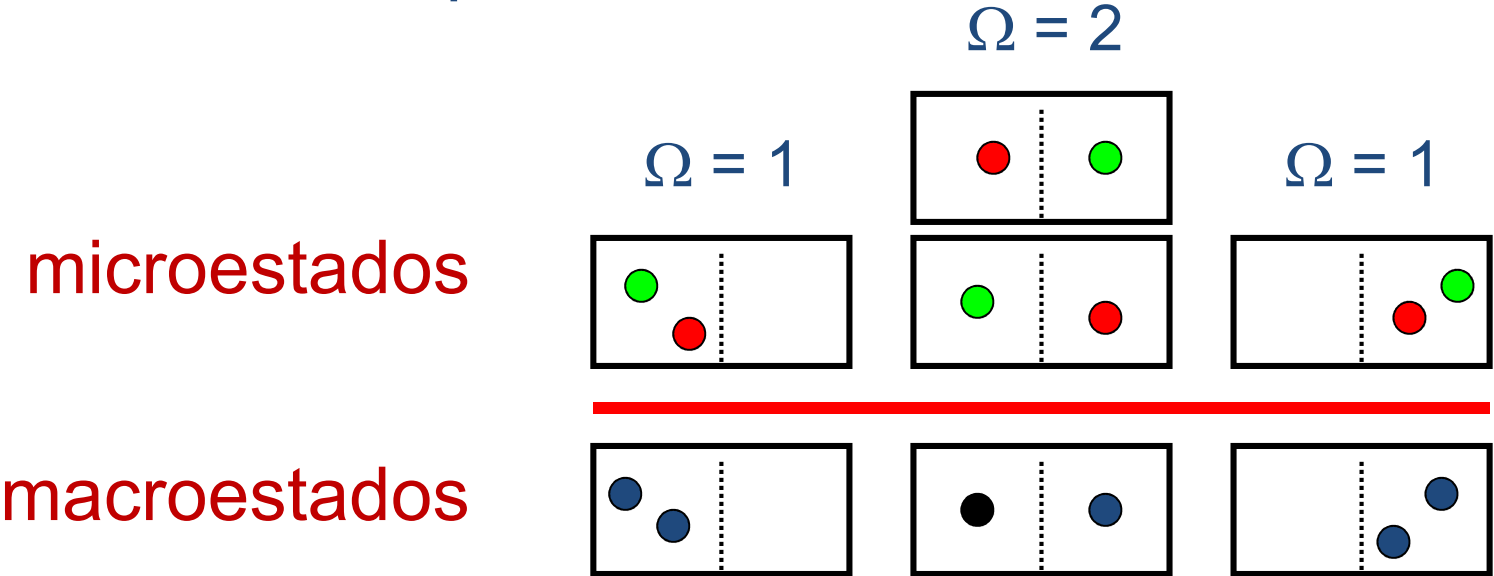


multiplicidade = 4

Diferentes macroestados podem ter diferentes multiplicidades.

2 partículas

$\Omega =$  multiplicidade



4 partículas

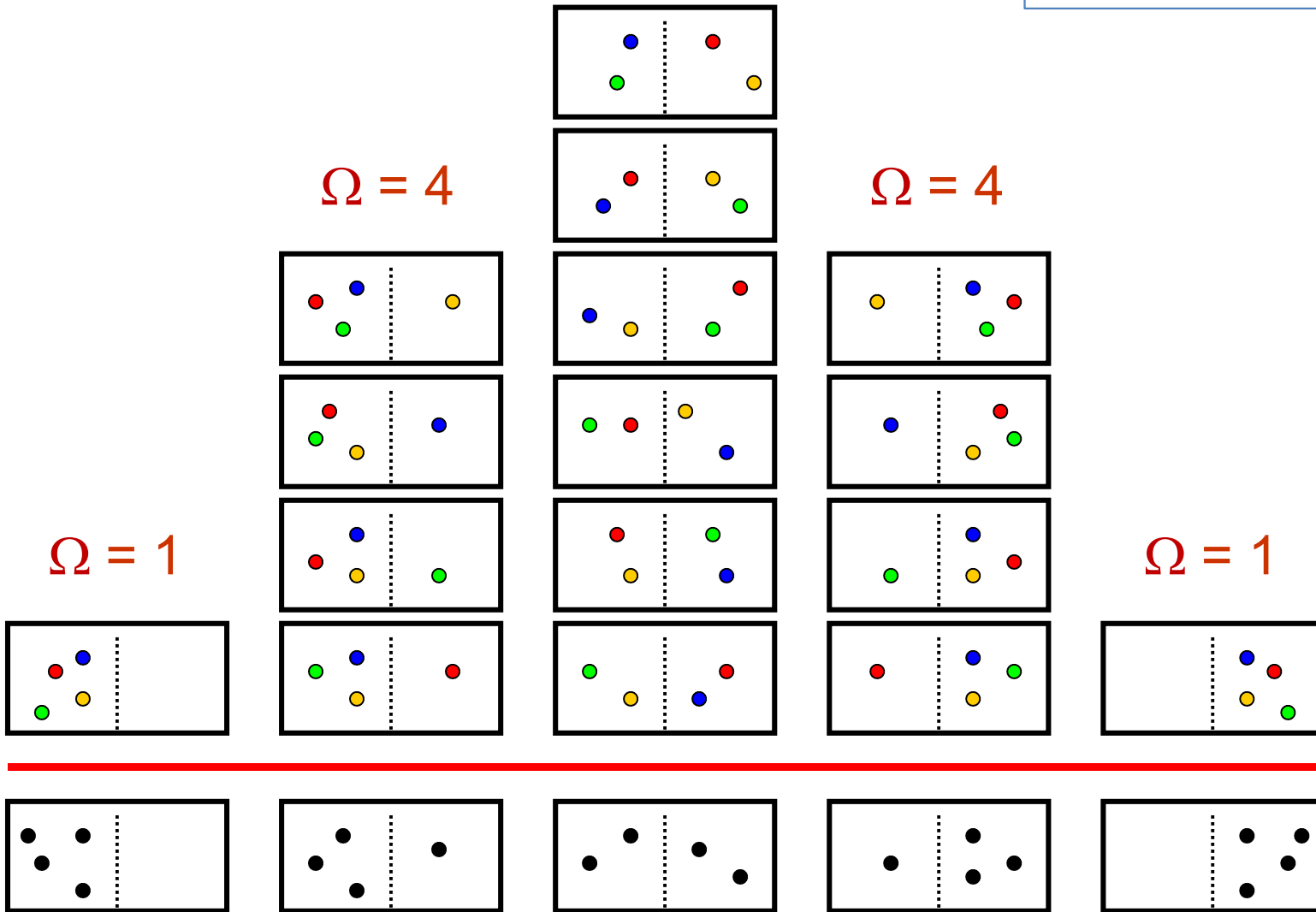
$\Omega = 6$

$\Omega = 4$

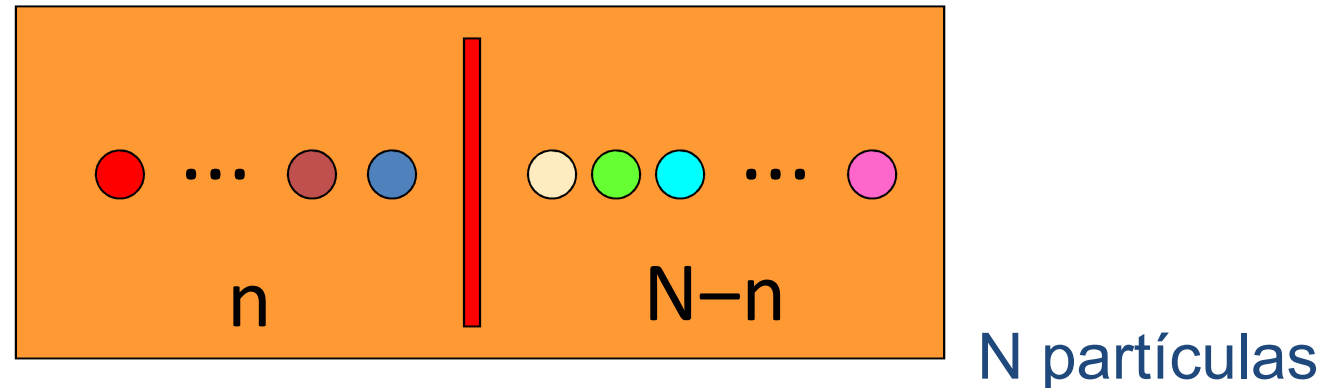
$\Omega = 4$

$\Omega = 1$

$\Omega = 1$



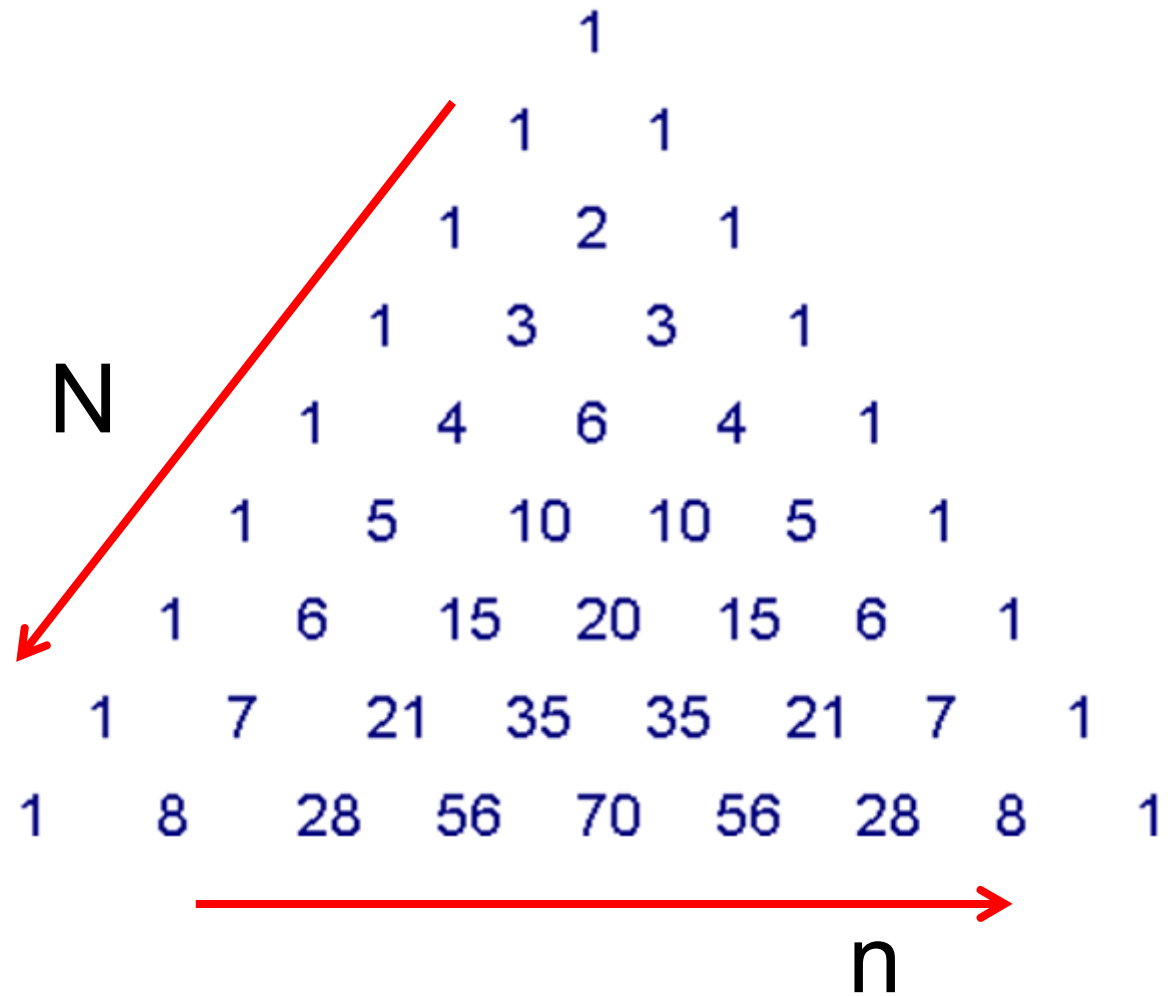
# Cálculo da Multiplicidade



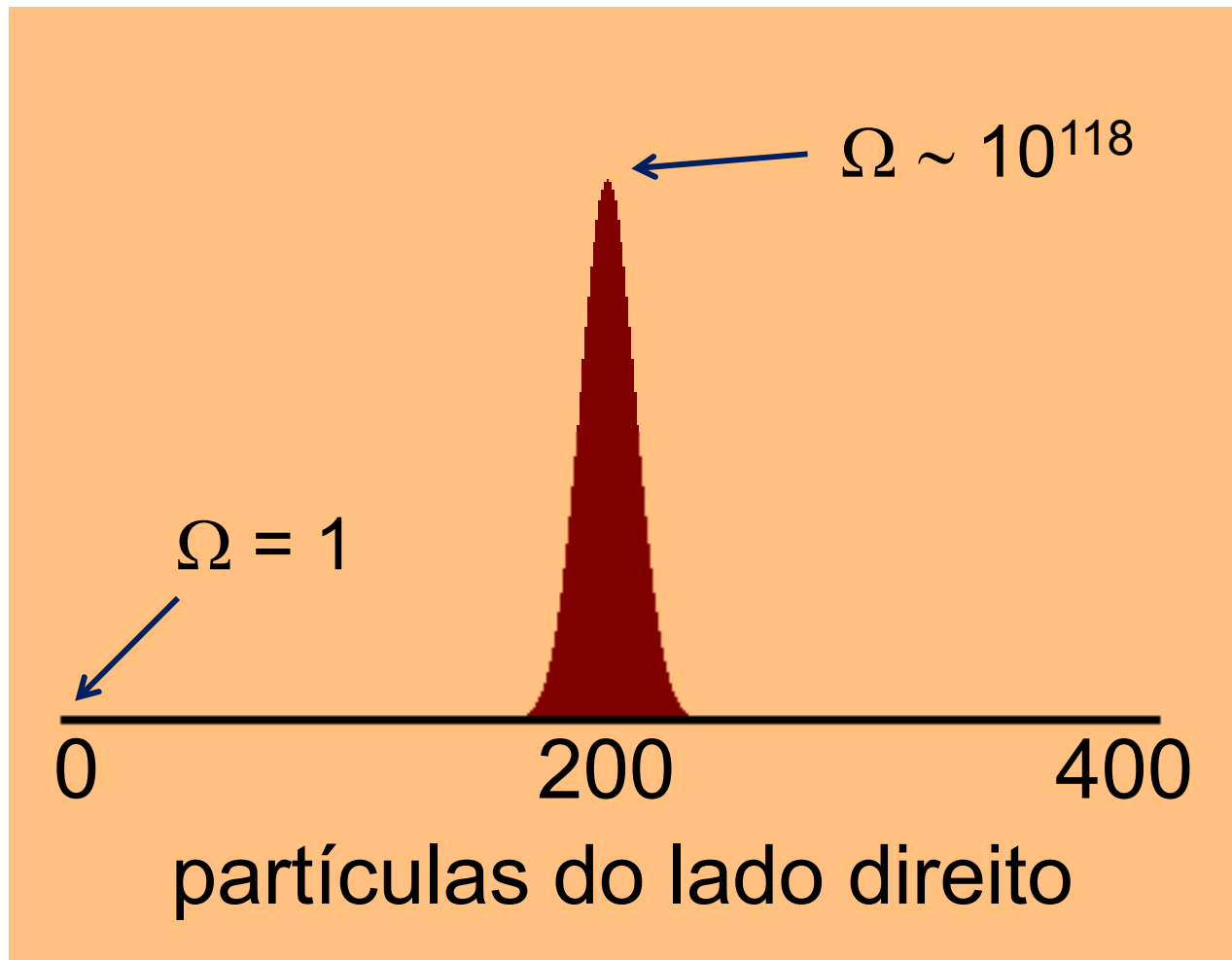
$\Omega(n, N)$  = multiplicidade do macroestado com  $n$  partículas à esquerda e  $N-n$  à direita

$$\Omega(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

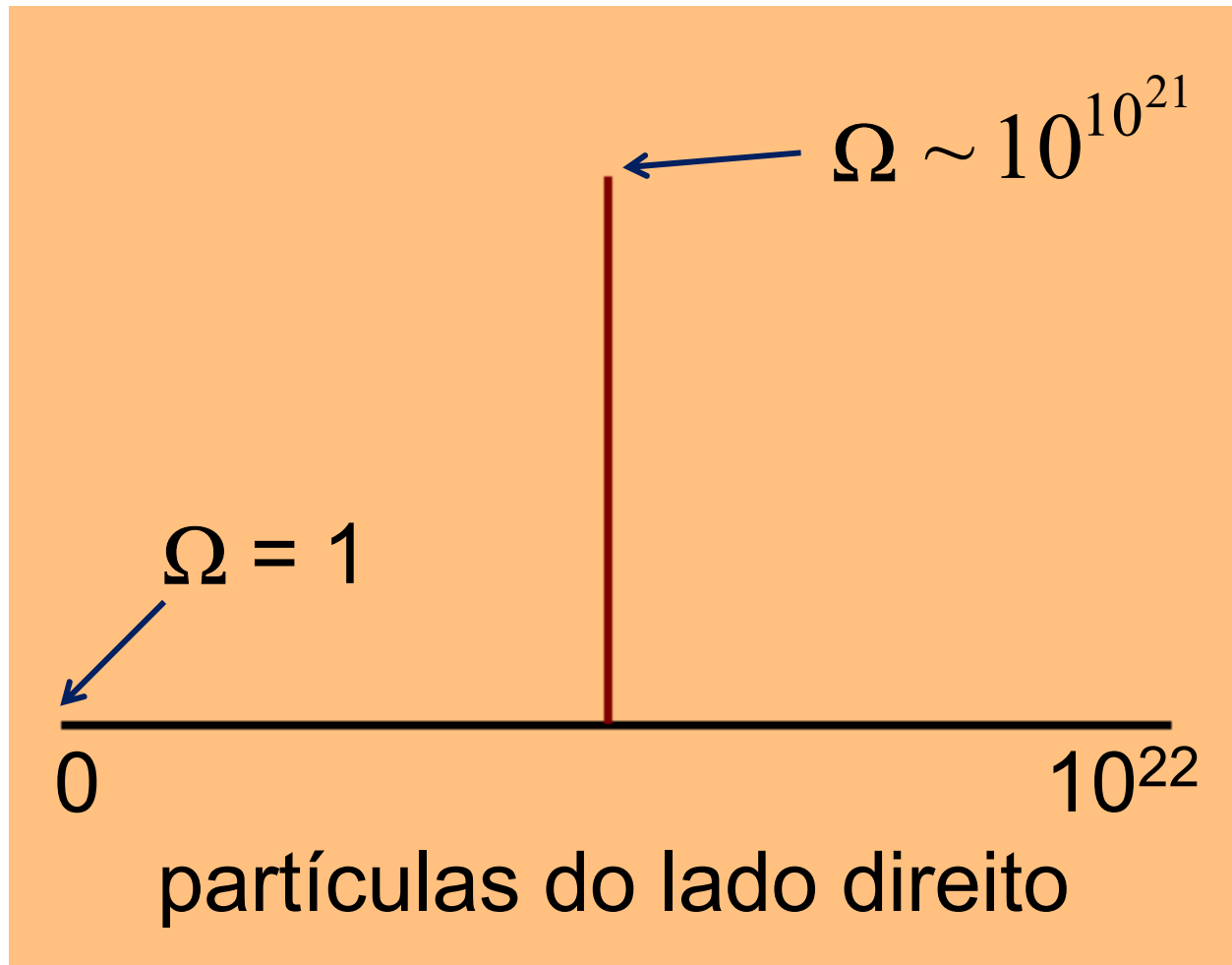
# Triângulo de Pascal



400 partículas



$10^{22}$  partículas



## Multiplicidade máxima

$$\Omega_{\max} = \Omega(N/2, N) = \frac{N!}{(N/2)!^2}$$

Para  $N \rightarrow \infty$  (aproximação de Stirling):

$$\Omega_{\max} \sim \frac{2^N}{\sqrt{\pi N/2}}$$

➔  $\ln \Omega_{\max} \sim N \ln 2 + \dots$

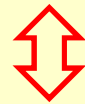
Quase todos os  $2^N$  microestados correspondem a  $n \approx N/2$ .

Para um sistema de muitas partículas,  
a diferença de multiplicidades entre  
macroestados distintos pode ser enorme!

Sistemas macroscópicos típicos  
têm  $N \sim 10^{23}$  partículas.

# Equiprobabilidade Microscópica

Todos os microestados de um sistema isolado são igualmente prováveis.



O sistema divide seu tempo igualmente por todos os microestados acessíveis.

# Probabilidade Macroscópica

Os macroestados de um sistema isolado não são igualmente prováveis.

A probabilidade do sistema ser encontrado em um dado macroestado é proporcional à multiplicidade do macroestado.

$$P(\text{macroestado}) \propto \Omega(\text{macroestado})$$

# A origem da irreversibilidade

Para um sistema isolado de muitas partículas:

Muitíssimo provável (sempre)

baixa multiplicidade  $\rightarrow$  alta multiplicidade

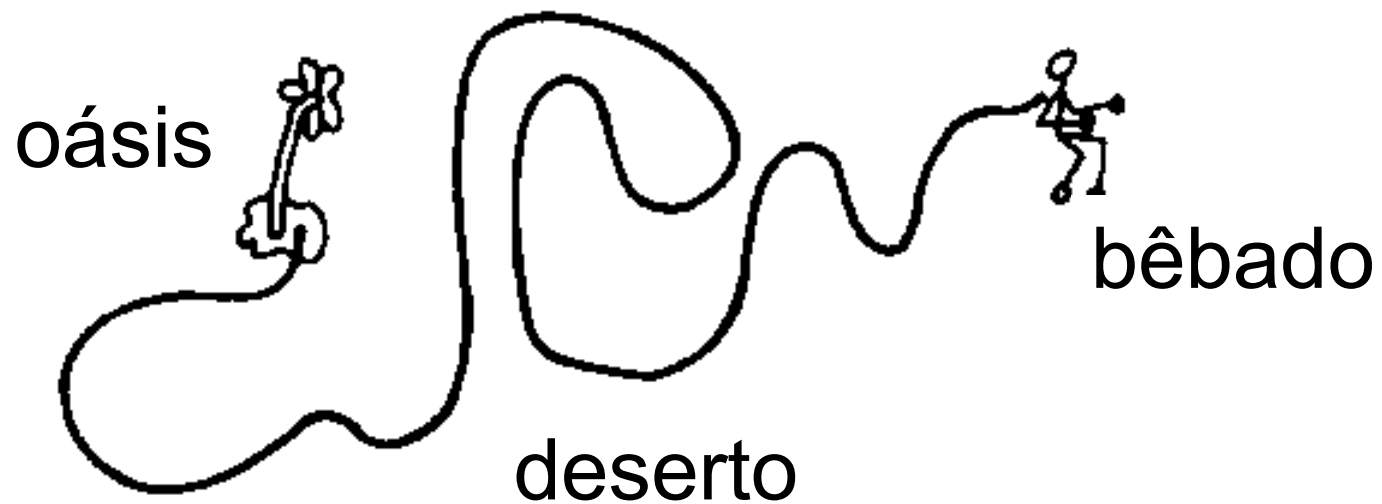
Pouquíssimo provável (nunca)

alta multiplicidade  $\rightarrow$  baixa multiplicidade

# A 2ª Lei da Termodinâmica

Um sistema isolado nunca passa espontaneamente de um estado de alta multiplicidade para um de baixa multiplicidade.

# Uma analogia (cruel)



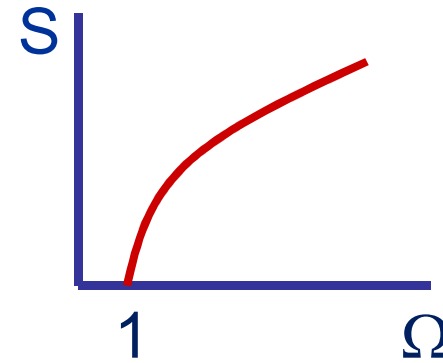
# Entropia

$$S = k \ln \Omega$$

constante de Boltzmann:

$$k = 1,4 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$= R / N_{\text{Avog.}}$$



$$\Omega_{1+2} = \Omega_1 \times \Omega_2$$

$$S_{1+2} = S_1 + S_2$$

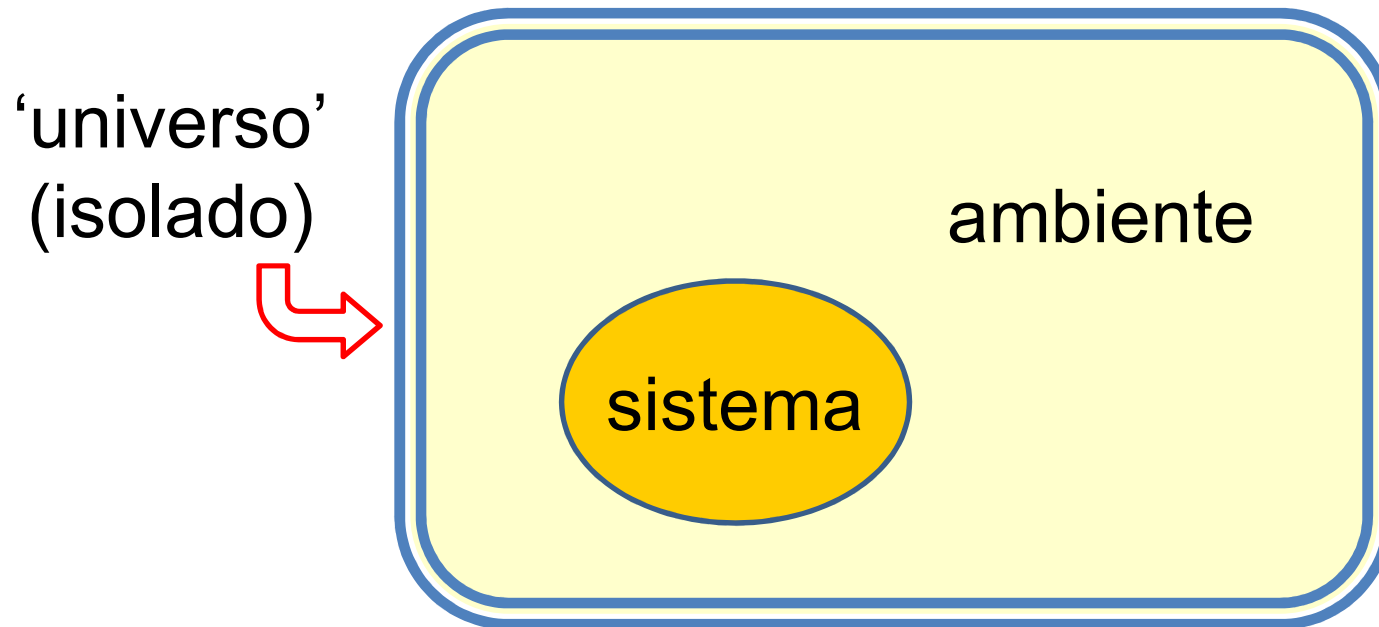
# A 2ª Lei da Termodinâmica

A entropia de um sistema isolado nunca diminui.

Em qualquer transformação de um sistema isolado,

$$\Delta S \geq 0$$

# Sistema, ambiente e 'universo'



A entropia de um sistema não-isolado pode diminuir, desde que a do ambiente e do universo aumentem.

# Processos reversíveis e irreversíveis

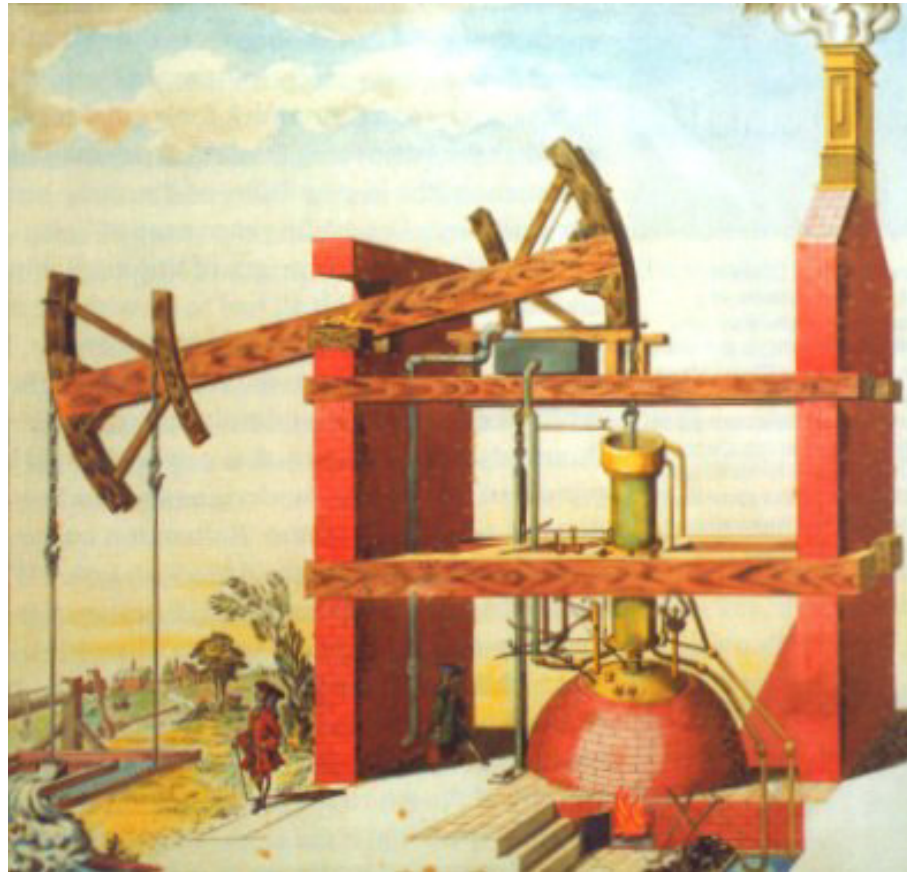
- Reversível:  $\Delta S = 0$
- Irreversível:  $\Delta S > 0$
- Impossível:  $\Delta S < 0$

$S$  é a entropia *total* do universo.

# O epitáfio de Boltzmann



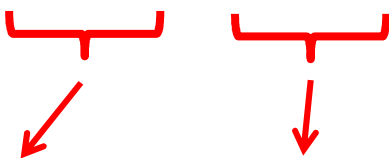
# Entropia, Energia e Temperatura



A entropia é uma *função de estado*

$$S = k \ln \Omega(\text{macroestado})$$

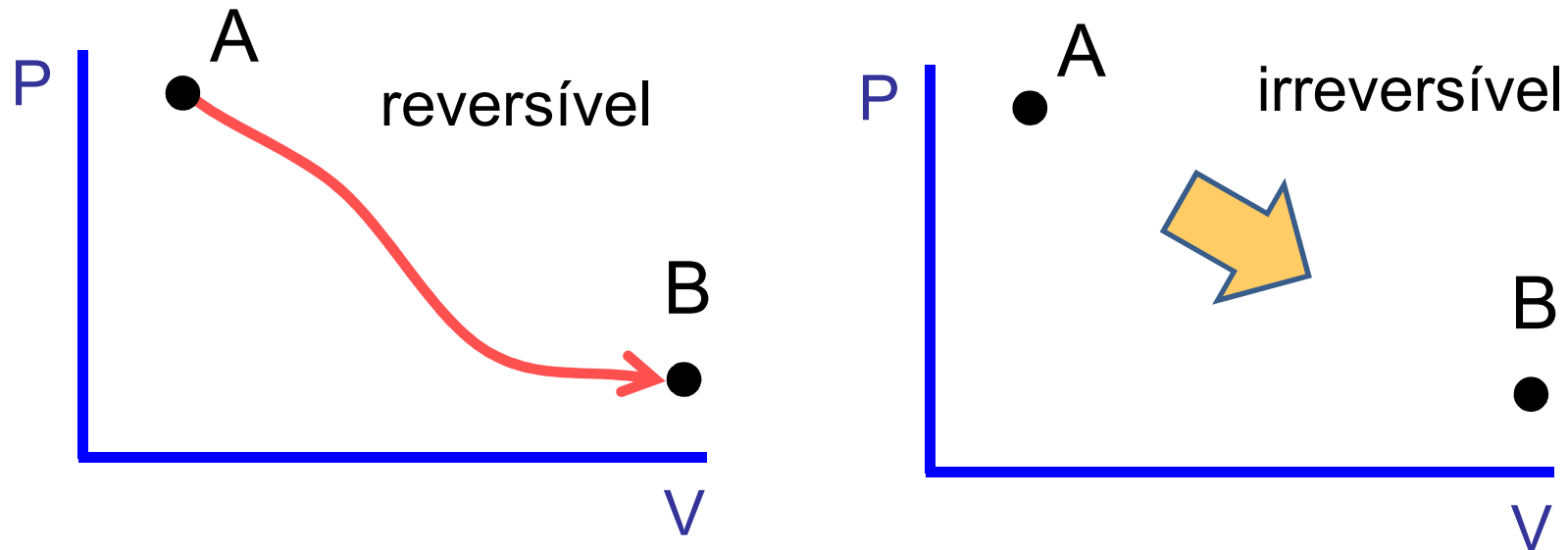
macroestado  $\leftrightarrow$  estado termodinâmico  $\leftrightarrow U, V, N, T, P \dots$

  
independentes      equações  
de estado



$$S = S(U, V, N)$$

# A entropia é uma *função de estado*

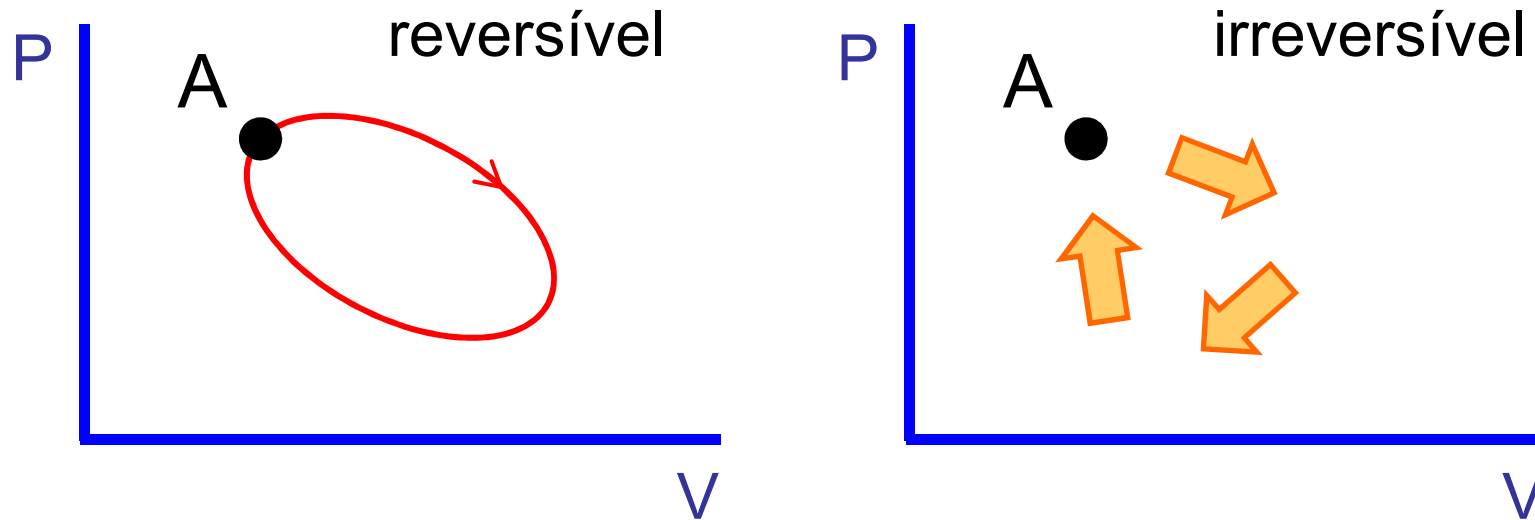


Em qualquer processo  $A \rightarrow B$ , reversível ou não:

$$\Delta S^{(\text{rev})} = \Delta S^{(\text{irr})} = S_B - S_A$$

Entropia não é uma variável de processo, ao contrário de calor e trabalho.

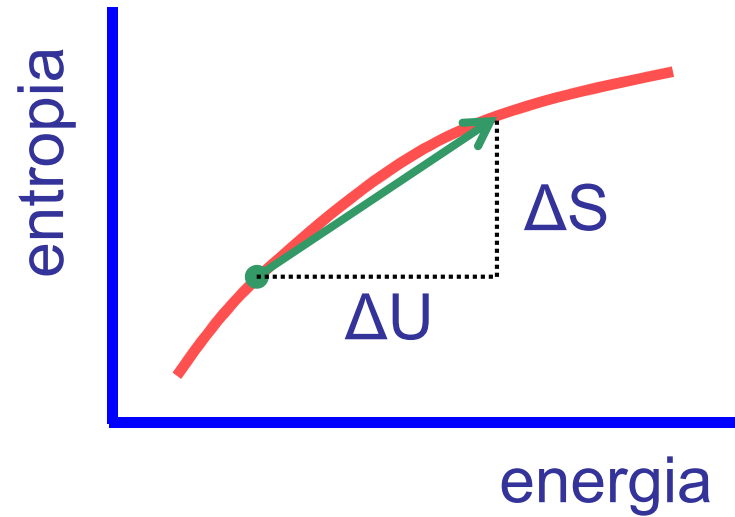
A entropia é uma *função de estado*



Em qualquer processo cíclico, reversível ou não:

$$\Delta S^{(\text{rev})} = \Delta S^{(\text{irr})} = 0$$

# Temperatura



$S(U, V, N)$   
 $V$  e  $N$  fixos

$$T = \frac{\Delta U}{\Delta S}$$

# Temperatura

Dado  $S(U, V, N)$ ,

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

é a definição termodinâmica de temperatura.

# O conceito de temperatura

$$T = \frac{\Delta U}{\Delta S} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta U}{T} \quad V, N \text{ fixos}$$

Para uma mesma variação da energia:

• temperatura alta  $\Rightarrow$  pequena variação da entropia

• temperatura baixa  $\Rightarrow$  grande variação da entropia

## O conceito (usual) de temperatura

- Aquilo que se mede com um termômetro.
- A coisa que se torna igual após dois objetos ficarem em contato por muito tempo.
- Calor flui espontaneamente do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura.
- Grau de agitação das moléculas de um corpo.

# A lei zero da termodinâmica

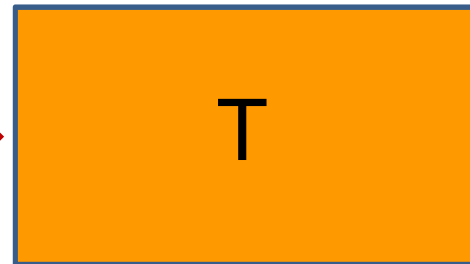
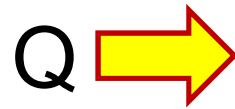
Se dois sistemas estão separadamente em equilíbrio térmico com um terceiro, então eles também devem estar em equilíbrio térmico um com o outro.



Existe uma variável de estado, a temperatura, com a seguinte propriedade: Dois sistemas estarão em equilíbrio térmico um com o outro se e somente se tiverem a mesma temperatura

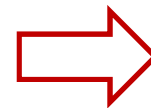
# Reservatório Térmico

Apenas interação  
térmica ( $W = 0$ )



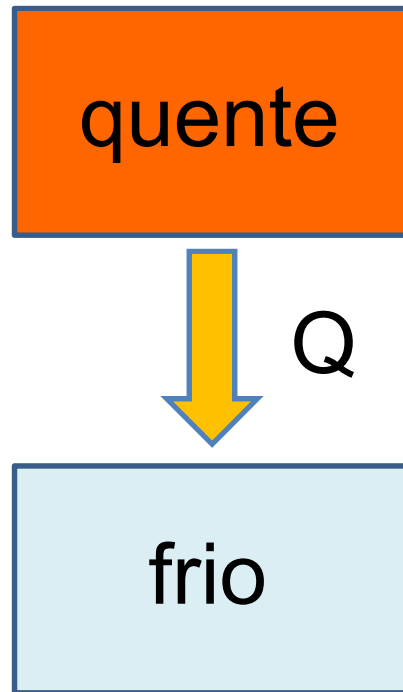
Sistema tão grande  
que sua temperatura  
não muda ( $C \rightarrow \infty$ )

- $\Delta U = Q$
- $T$  constante
- $V, N$  constantes



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

# Troca de Calor



a entropia do corpo quente  
diminui pouco

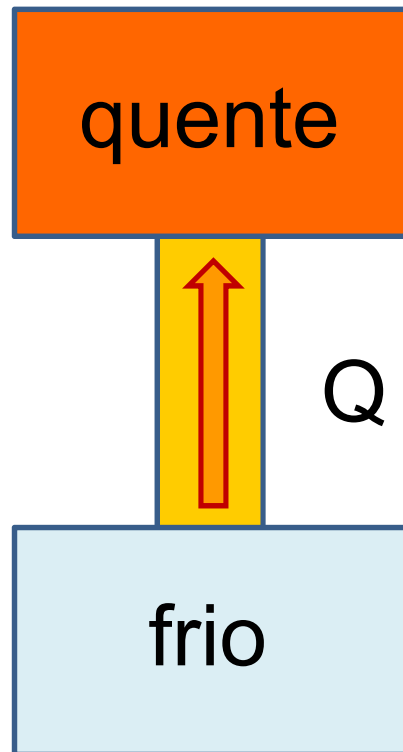
a entropia do corpo frio  
aumenta muito

entropia total aumenta



calor flui espontaneamente  
do corpo quente para o frio

# O refrigerador 'perfeito'



A entropia total  
vai diminuir!

Esse refrigerador não  
pode ser construído.

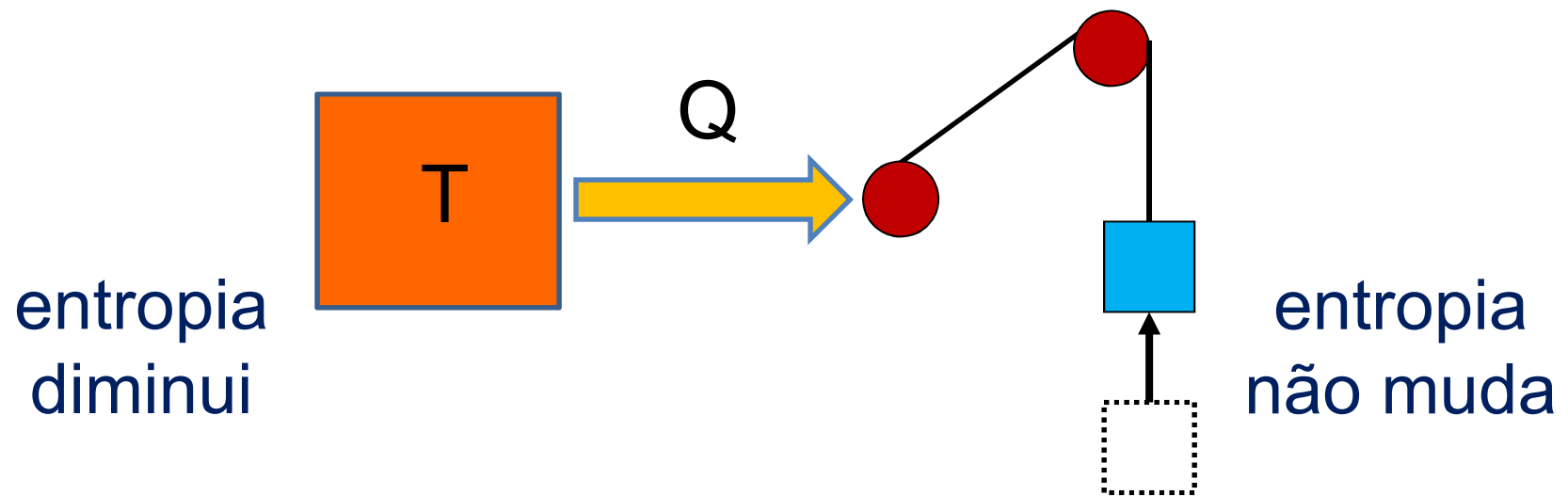
# A 2ª Lei da Termodinâmica (Clausius)

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



R. Clausius  
(1822-1888)

# O motor 'perfeito'



A entropia total vai diminuir!  
Esse motor não pode ser construído.

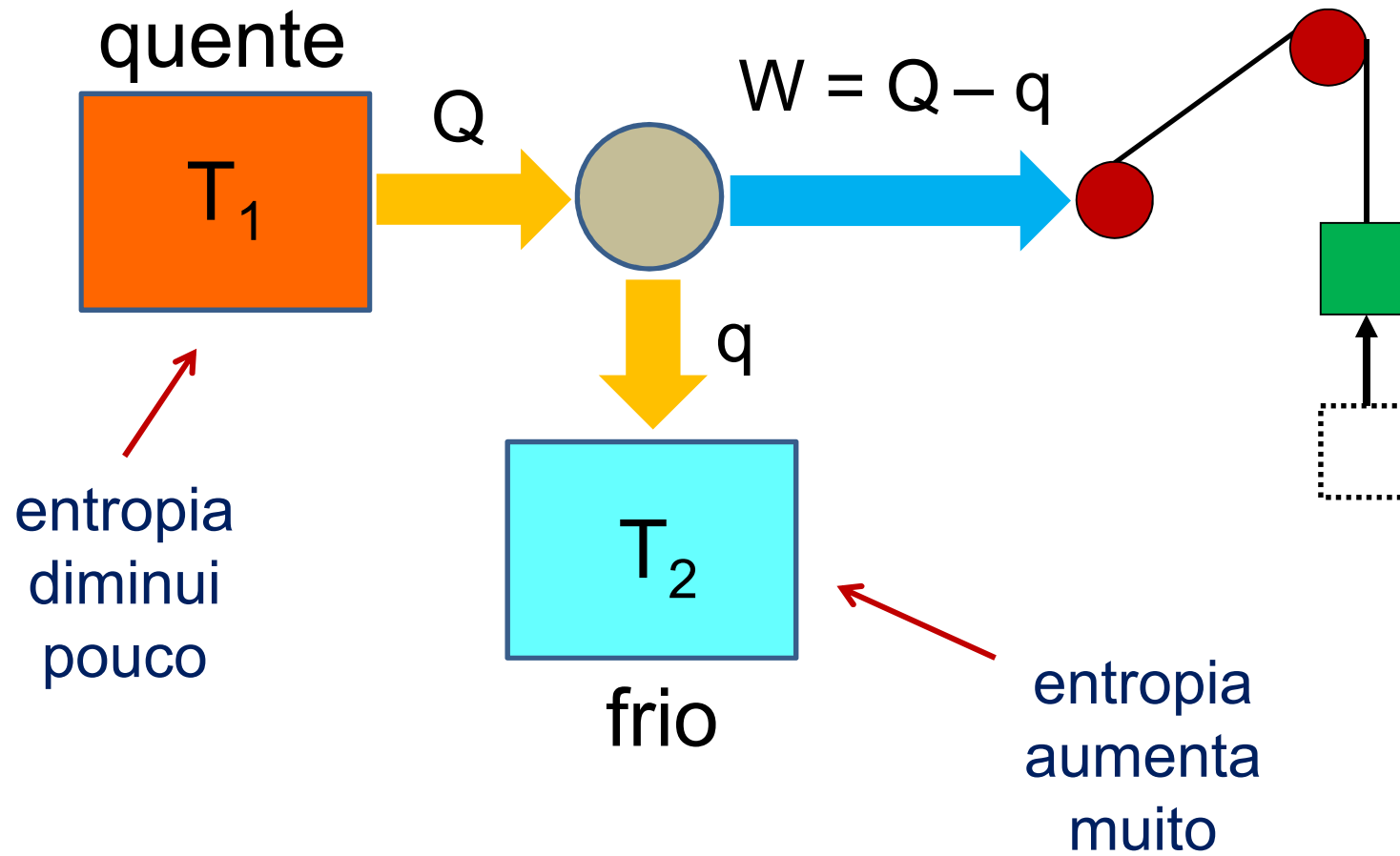
# A 2ª Lei da Termodinâmica (Kelvin)

É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um corpo e produzir uma quantidade equivalente de energia mecânica.



W. Thomson  
Lord Kelvin  
(1824-1907)

# O motor possível



# O motor possível

reservatório quente:  $\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$

reservatório frio:  $\Delta S_2 = \frac{q}{T_2}$


motor (1 ciclo):  $\Delta S_{motor} = 0$

objeto erguido:  $\Delta S_{objeto} = 0$

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{motor} + \Delta S_{objeto} \geq 0$$

## O motor possível

$$\Delta S_{Total} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{q}{T_2} \geq 0 \Rightarrow \frac{q}{T_2} \geq \frac{Q}{T_1}$$


$$\frac{q}{Q} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

Há sempre um ‘desperdício’  $q/Q$ .  
O menor desperdício possível é  $q/Q = T_2/T_1$

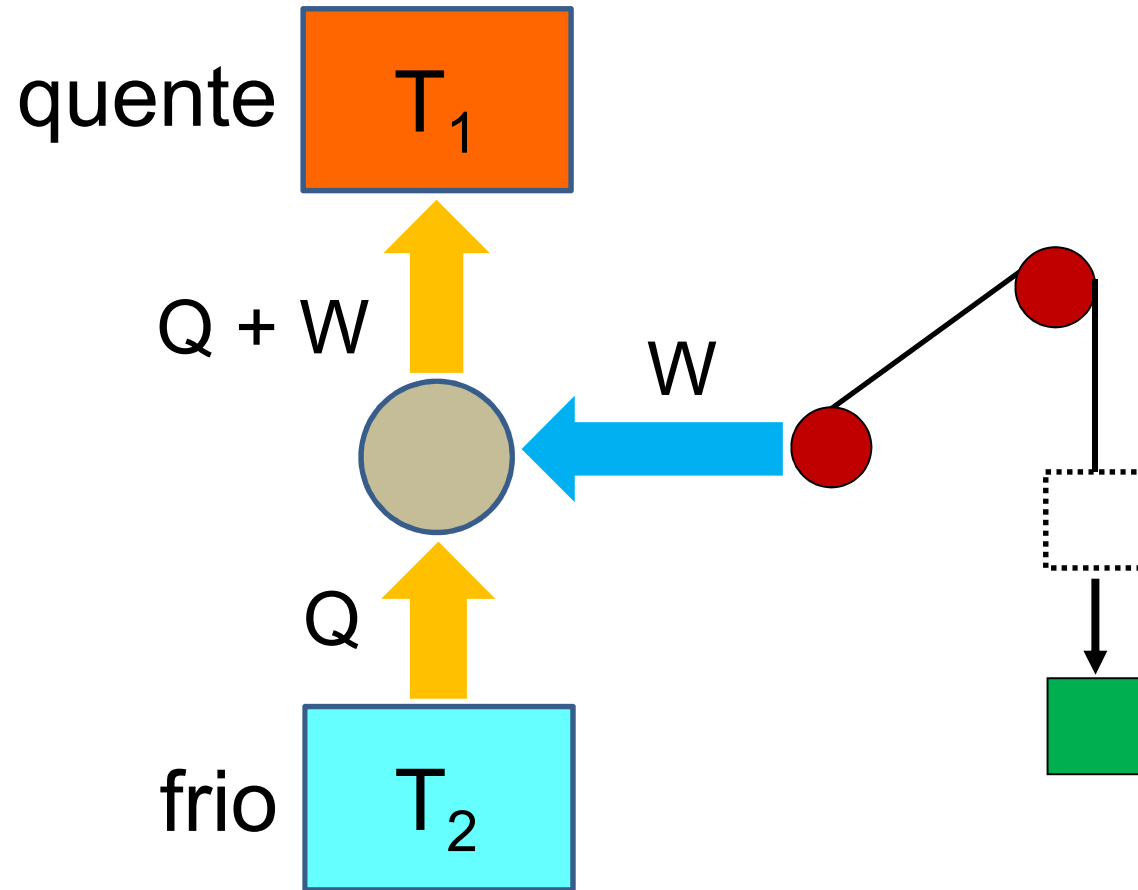
# Eficiência

Eficiência do motor:

$$\eta = \frac{\text{energia utilizada}}{\text{energia 'paga'}} = \frac{Q - q}{Q} = 1 - \frac{q}{Q}$$

$$\frac{q}{Q} \geq \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# O refrigerador possível



## O refrigerador possível

$$\Delta S_{Total} = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q+W}{T_1} \geq 0 \Rightarrow \frac{Q+W}{T_1} \geq \frac{Q}{T_2}$$



$$\frac{W}{Q} \geq \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

coeficiente de  
performance

$$K = \frac{Q}{W} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

# A Máquina de Carnot

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = \eta_{\max} \Leftrightarrow \Delta S_{Total} = 0$$

máquina de Carnot



máquina reversível  
operando entre  $T_1$  e  $T_2$

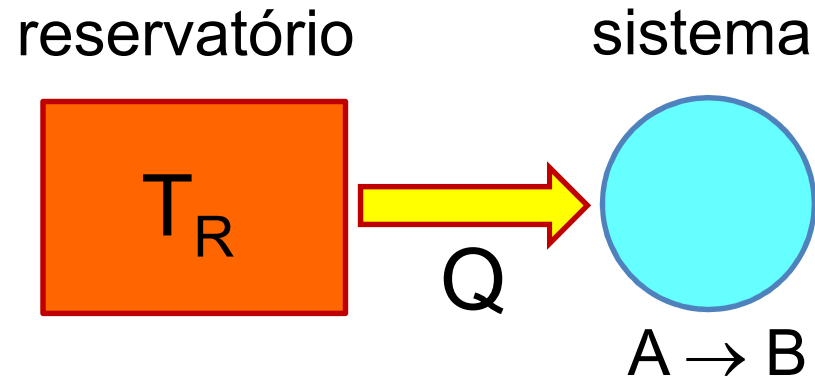


Sadi Carnot  
(1796-1832)

# O Teorema de Carnot

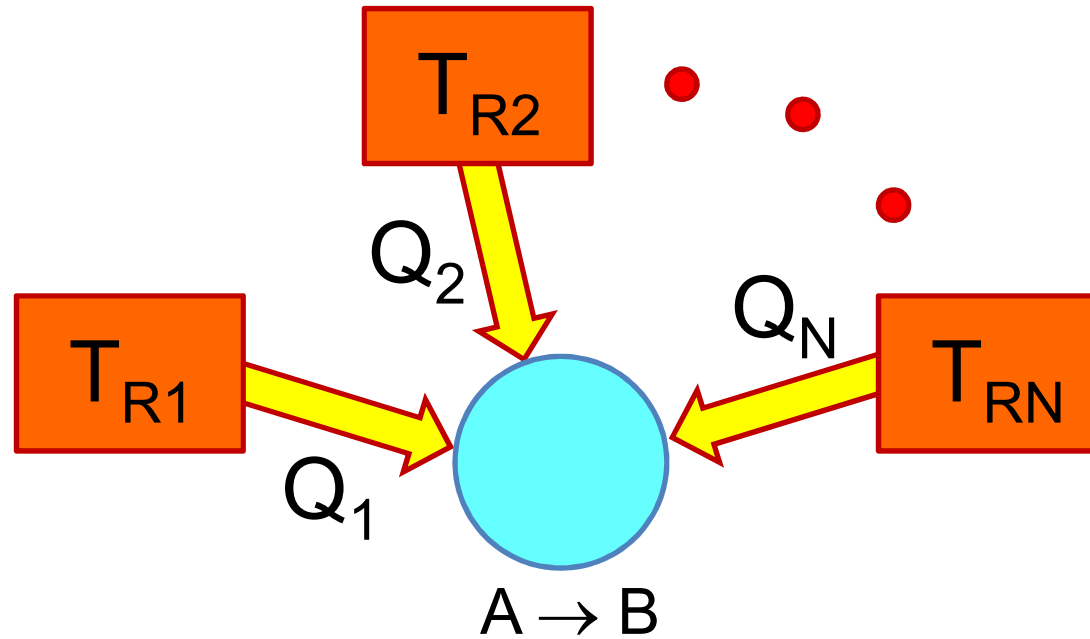
- As máquinas reversíveis são as máquinas mais eficientes operando entre  $T_1$  e  $T_2$ .
- A eficiência das máquinas reversíveis depende apenas de  $T_1$  e  $T_2$

# Desigualdade de Clausius



$$\Delta S_{Total} = -\frac{Q}{T_R} + \Delta S \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S \geq \frac{Q}{T_R}$$

# Desigualdade de Clausius



$$\Delta S \geq \frac{Q_1}{T_{R_1}} + \frac{Q_2}{T_{R_2}} + \dots + \frac{Q_N}{T_{R_N}}$$

# Desigualdade de Clausius

- Infinitos reservatórios com diferenças infinitesimais de temperatura:

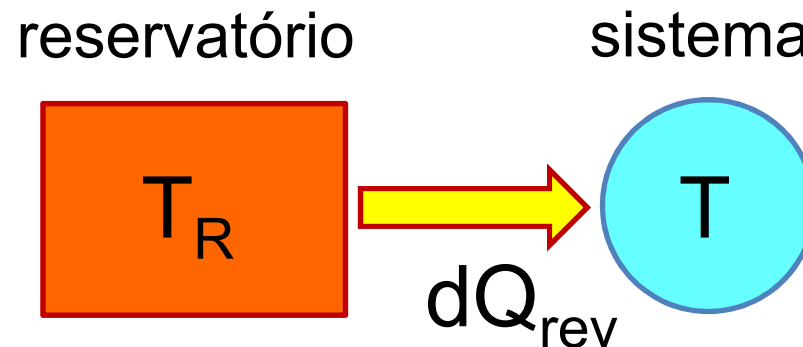
$$\Delta S \geq \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_{Ri}} \quad \rightarrow \quad \Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T_R}$$

- **Processo cíclico**  $\Rightarrow A=B \Rightarrow \Delta S=0$

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

$T_R$  é a temperatura do reservatório

# A definição macroscópica de entropia



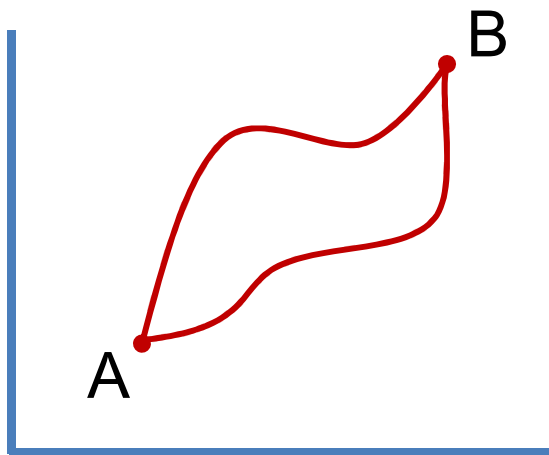
Processo reversível:

$$dS_{Total} = 0 \Rightarrow T_R = T \Rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

temperatura  
do sistema

# A definição macroscópica de entropia

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$



S é uma função de estado



qualquer caminho de integração  
pode ser usado para calcular  $\Delta S$

so erhält man die Gleichung:

$$(64) \quad \int \frac{dQ}{T} = S - S_0,$$

welche, nur etwas anders geordnet, dieselbe ist, wie die unter (60) angeführte zur Bestimmung von  $S$  dienende Gleichung.

Sucht man für  $S$  einen bezeichnenden Namen, so könnte man, ähnlich wie von der Grösse  $U$  gesagt ist, sie sei der Wärme- und Werkinhalt des Körpers, von der Grösse  $S$  sagen, sie sei der Verwandlungsinhalt des Körpers. Da ich es aber für besser halte, die Namen derartiger für die Wissenschaft wichtiger Grössen aus den alten Sprachen zu entnehmen, damit sie unverändert in allen neuen Sprachen angewandt werden können, so schlage ich vor, die Grösse  $S$  nach dem griechischen Worte  $\eta$  τροπή, die Verwandlung, die Entropie des Körpers zu nennen. Das Wort Entropie habe ich absichtlich dem Worte Energie möglichst ähnlich gebildet, denn die beiden Grössen, welche durch diese Worte benannt werden sollen, sind ihren physikalischen Bedeutungen nach einander so nahe verwandt, dass eine gewisse Gleichartigkeit in der Benennung mir zweckmässig zu sein scheint.

A definição  
macroscópica  
de entropia:  
Clausius, 1865

# Entropia em processos adiabáticos

Processo adiabático reversível:

$$dQ_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

$\Rightarrow$  entropia do sistema é constante  
(processo isentrópico)

Processo adiabático *irreversível*:

$$dQ = 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$

$\Rightarrow$  entropia do sistema aumenta

# Entropia do gás ideal

gás ideal (leis *empíricas* de Boyle, Gay-Lussac, Charles, Avogadro)

$$PV = nRT$$

gás monoatômico

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

1ª lei

$$dQ_{rev} = dU + PdV$$

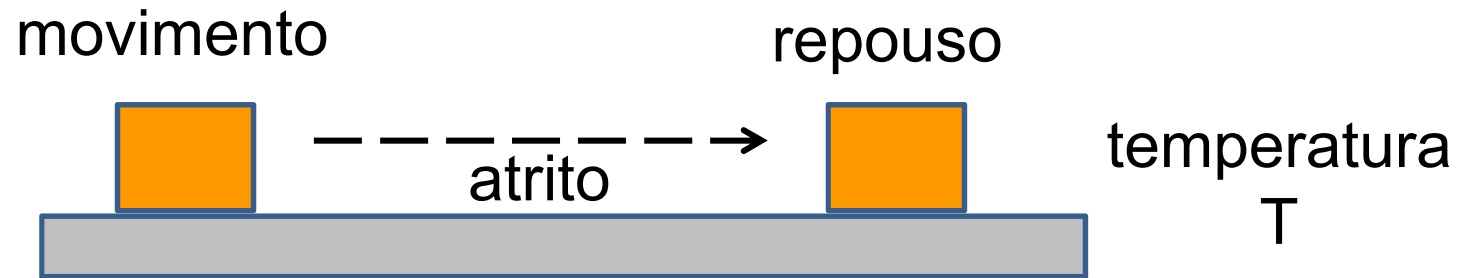
$$= \frac{3}{2}nRdT + \frac{nRT}{V}dV$$

# Entropia do gás ideal

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S(T, V) = \frac{3}{2} nR \ln(T / T_0) + nR \ln(V / V_0) + S_0$$

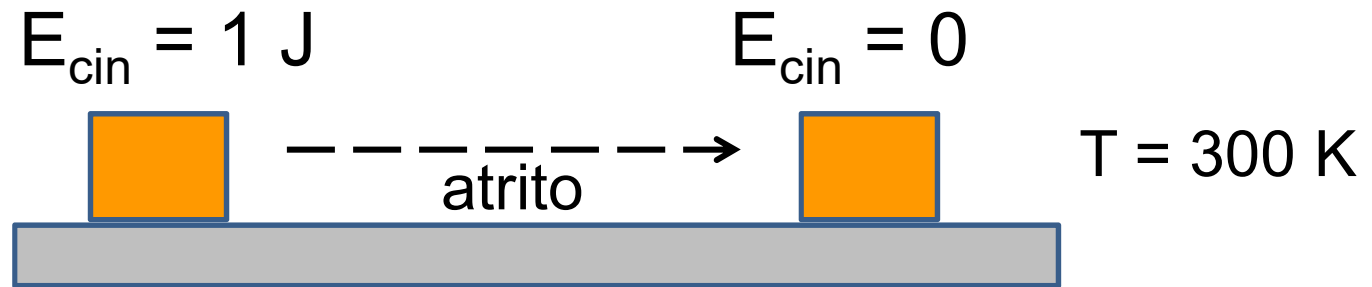
# Irreversibilidade e probabilidade



$$Q = E_{cin} \Rightarrow \Delta S = \frac{E_{cin}}{T}$$

$$\frac{\Omega_{repouso}}{\Omega_{movimento}} = \exp(\Delta S / k) = \exp\left(\frac{E_{cin}}{kT}\right)$$

# Irreversibilidade e probabilidade



$$\frac{\Omega_{\text{repouso}}}{\Omega_{\text{movimento}}} \approx 10^{10^{20}}$$

probabilidade (rep.  $\rightarrow$  mov.)  $\approx 0,00000\dots0001$   
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{10^{20} \text{ zeros}}$

# Fusão do gelo



calor latente de fusão  
da água:  $L_{\text{fusão}} = 334 \text{ J/g}$

temperatura de fusão  
da água:  $T_{\text{fusão}} = 273 \text{ K}$

$$Q = mL \Rightarrow \Delta S = \frac{mL}{T_{\text{fusão}}}$$

$$\frac{\Omega_{\text{líquido}}}{\Omega_{\text{gelo}}} = \exp(\Delta S / k) = \exp\left(\frac{mL}{kT_{\text{fusão}}}\right)$$

# Fusão do gelo

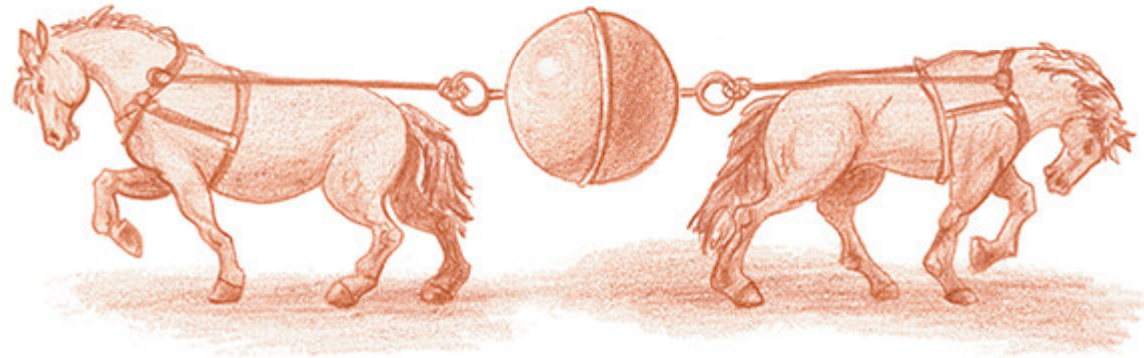


$$m = 10 \text{ g}$$

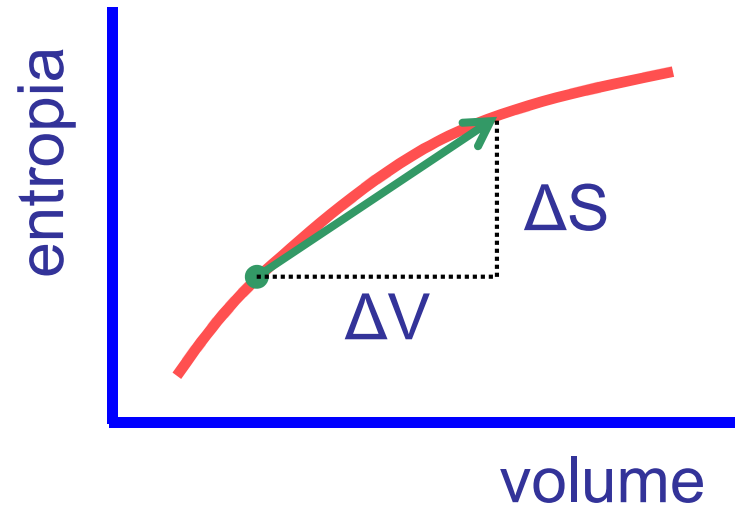
$$\frac{\Omega_{\text{líquido}}}{\Omega_{\text{gelo}}} \approx 10^{10^{23}}$$

probabilidade (liq.  $\rightarrow$  gelo)  $\approx 0,00000\dots0001$   
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{10^{23} \text{ zeros}}$

# Entropia, Volume e Pressão



# A definição termodinâmica de pressão



$U$  e  $N$   
fixos

$$P = T \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

# A definição termodinâmica de pressão

Dado  $S(U, V, N)$ ,

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

é a definição termodinâmica de pressão.

## O conceito termodinâmico de pressão

$$P = T \frac{\Delta S}{\Delta V} \Rightarrow \Delta S = \frac{P}{T} \Delta V \quad V, N \text{ fixos}$$

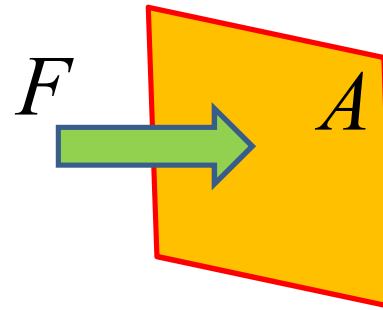
Para  $T$  fixo e uma mesma variação de volume:

- pressão alta  $\Rightarrow$  grande variação da entropia
- pressão baixa  $\Rightarrow$  pequena variação da entropia

# O conceito mecânico de pressão

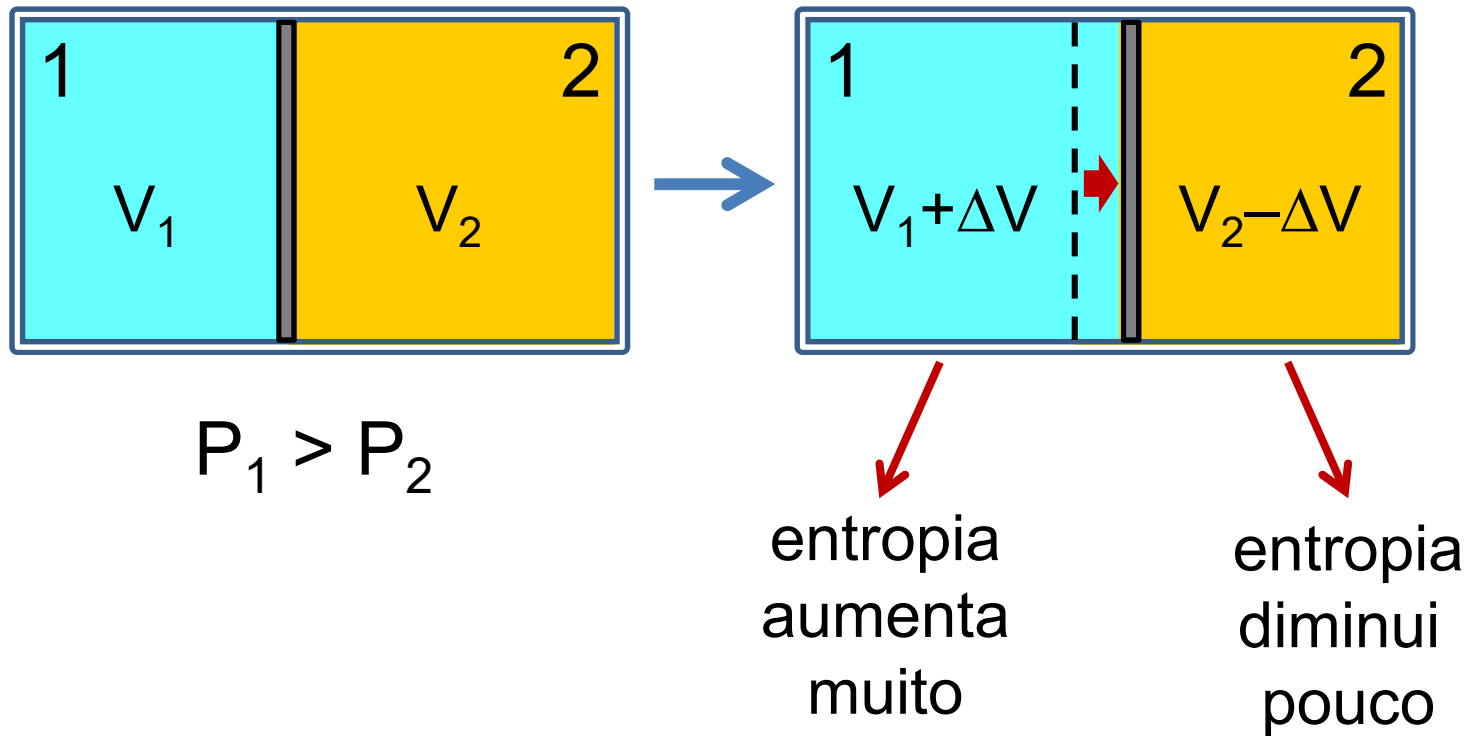
- Definição:

$$P = \frac{F}{A}$$



- Na ausência de outras forças (gravitacional, etc.) a pressão em um fluido em equilíbrio mecânico é uniforme.
- Um corpo imerso num fluido será empurrado no sentido da maior para a menor pressão.

# O conceito termodinâmico de pressão



entropia total aumenta



o pistão é empurrado no sentido da menor pressão

Formalmente:

$$\begin{aligned}\Delta S_{Total} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= \frac{P_1}{T} \Delta V - \frac{P_2}{T} \Delta V \\ &= (P_1 - P_2) \frac{\Delta V}{T} > 0\end{aligned}$$

$$P_1 > P_2 \Rightarrow \Delta V > 0$$

# A identidade termodinâmica

$$S(U, V, N) \rightarrow S(U + dU, V + dV, N)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} dV \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{dU = TdS - PdV}$$

# A identidade termodinâmica

1ª lei da termodinâmica:  $dU = dQ - dW$

Identid. termodinâmica:  $dU = TdS - PdV$

Processo reversível:

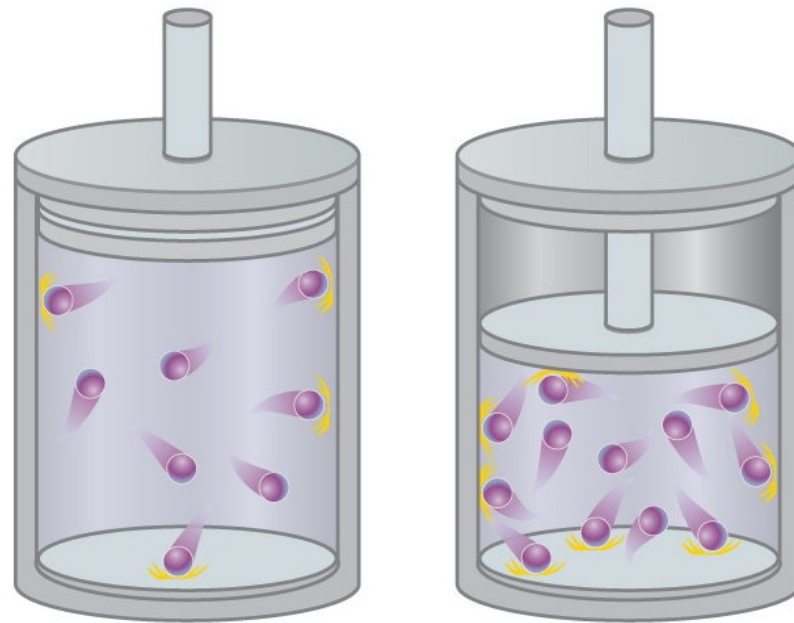
$$dQ_{rev} = TdS \Rightarrow dW_{rev} = PdV$$

A definição termodinâmica da pressão é consistente com a expressão usual para o trabalho reversível.

# Equação de Estado de Sistemas Simples



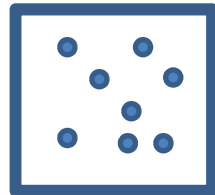
# Gás Ideal



# Pressão do gás ideal

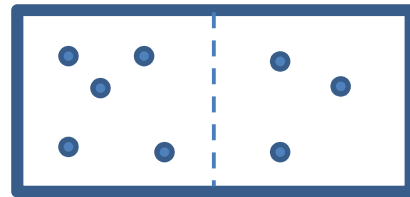
$N$  moléculas

$$V = V_0$$



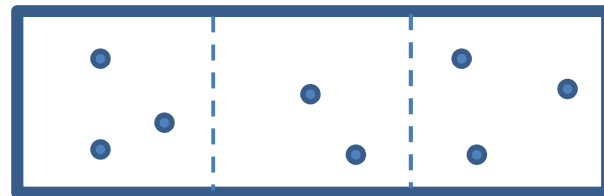
$$\Omega = 1 \times 1 \times \dots \times 1 = 1^N$$

$$V = 2V_0$$



$$\Omega = 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^N$$

$$V = 3V_0$$



$$\Omega = 3 \times 3 \times \dots \times 3 = 3^N$$

$$V = KV_0 \Rightarrow \Omega = K^N$$

# Pressão do gás ideal

$$K = V / V_0 \Rightarrow \Omega = (V / V_0)^N$$

$$\Rightarrow S = k \ln \Omega = k \ln (V / V_0)^N$$

$$\Rightarrow S = Nk \ln V + \text{constante}$$

depende  
de  $U$  e  $N$

# Pressão do gás ideal

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

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = Nk \frac{1}{V}$$

$$\Rightarrow PV = NkT = nRT$$

# Energia do gás ideal

$$S = Nk \ln V + f(U, N)$$

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

$$\Rightarrow U = U(T, N)$$

A energia do gás ideal não depende do volume.

# Pressão do gás ideal como efeito entrópico

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

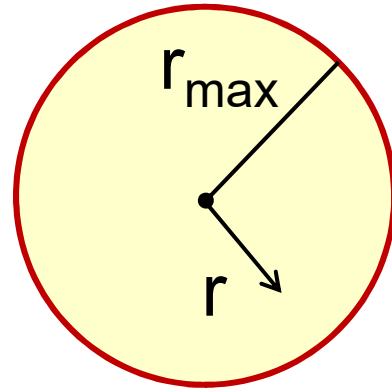
força de  
“interação”

força  
“entrópica”

Como  $U = U(T,N)$ , a força de interação é nula e a pressão do gás ideal é um efeito puramente entrópico.

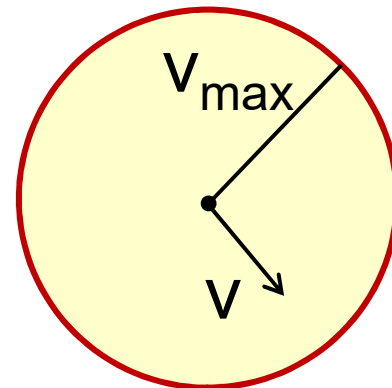
# Temperatura do gás ideal

posição:



$$\Omega(pos.) \propto V^N \propto r_{\max}^{3N}$$

velocidade:



$$\Omega(vel.) \propto v_{\max}^{3N}$$

# Temperatura do gás ideal

$$\frac{1}{2} m v_{\max}^2 \approx U / N \Rightarrow v_{\max} \propto U^{1/2}$$

$$\Omega(\text{vel.}) \propto U^{3N/2}$$

$$S = k \ln \Omega \quad \Rightarrow \quad S = \frac{3}{2} Nk \ln U + \text{constante}$$

depende  
de  $V$  e  $N$

# Temperatura do gás ideal

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{3 Nk}{2 U}$$

⇒  $U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$

⇒ energia cinética média:  $\langle e \rangle = U / N = \frac{3}{2} kT$

# A equação de estado do gás ideal (monoatômico)

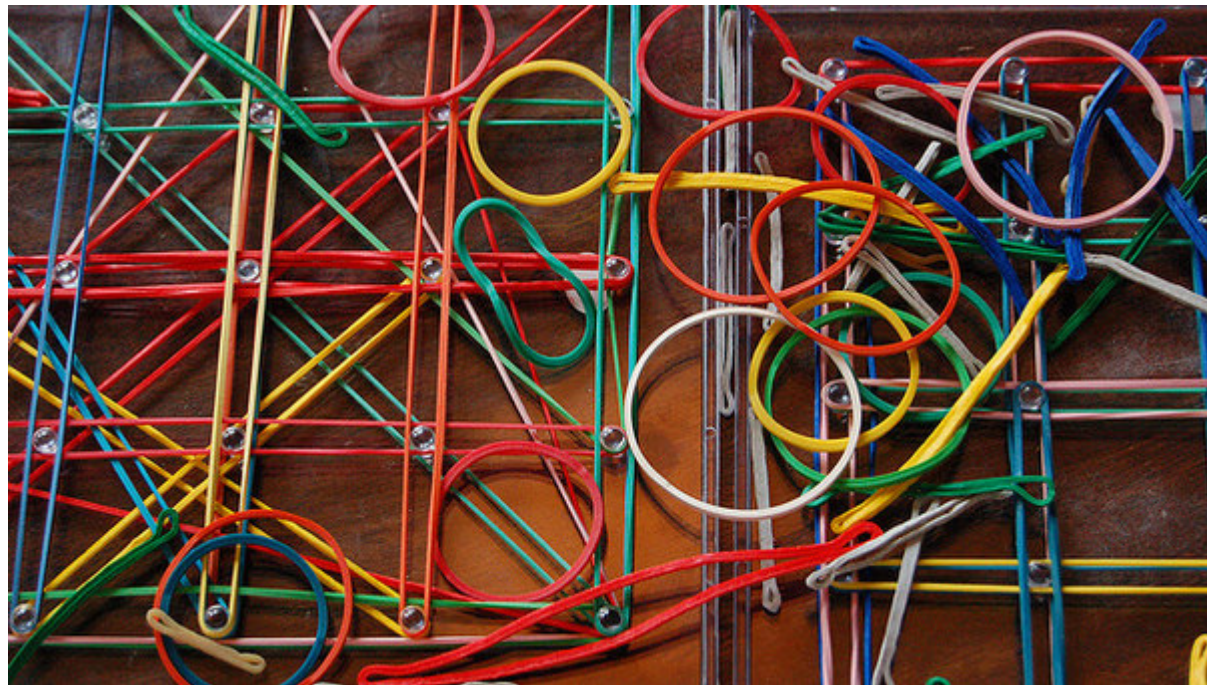
$$S(U, V, N) = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln U + C(N)$$



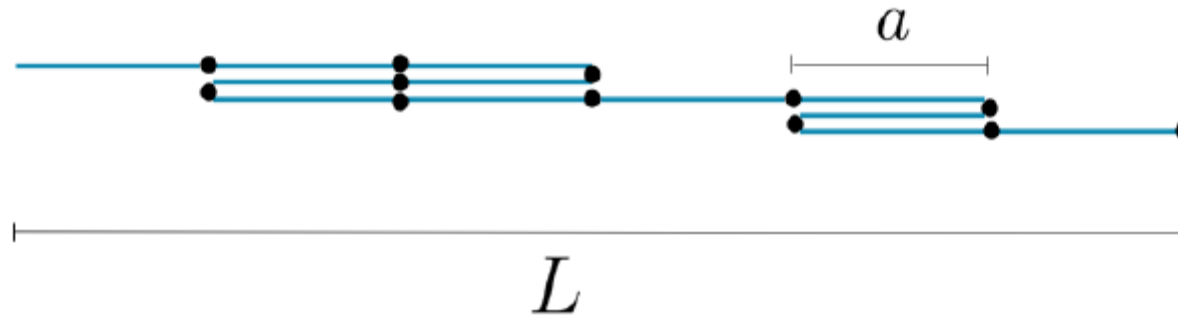
$$PV = NkT$$

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

# Borracha ideal



# Modelo de uma fita elástica



‘monômero’  $\leftrightarrow$  barra rígida de comprimento  $a$   
 $N$  monômeros:  $N_1$  para a direita,  $N_2$  para a esquerda

comprimento:  $L = (N_1 - N_2)a$

comprimento máximo:  $D = (N_1 + N_2)a = Na$

# Modelo de uma fita elástica

$$N_1 = \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{L}{D} \right), \quad N_2 = \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{L}{D} \right)$$

multiplicidade:  $\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!}$

$$N \gg 1, \quad L \ll D \Rightarrow \Omega \approx \frac{2^N}{\sqrt{\pi N / 2}} \exp\left(-\frac{NL^2}{2D^2}\right)$$

# Entropia da fita elástica

$$S = k \ln \Omega$$



$$S \approx -\frac{Nk}{2D^2} L^2 + \text{constante}$$

depende  
de  $N$  e  $U$

# Força elástica

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \Rightarrow PA = T \left( \frac{\partial S}{\partial (V/A)} \right)_{U,N}$$



$$F = -T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{U,N}$$

$F > 0$  com a troca de sinal



$$F = \frac{NkT}{D^2} L = \kappa L$$

lei de Hooke

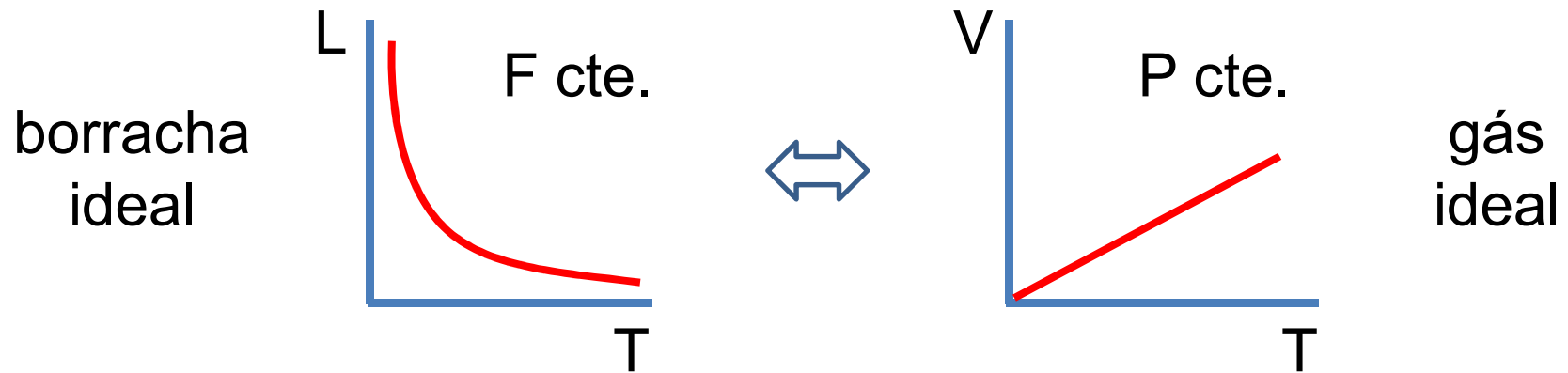
# Força elástica

- A força elástica aumenta com a temperatura.
- A força elástica é puramente entrópica.



Vídeo completo em  
<https://youtu.be/ovVO8NDdon4>

# Contração vs. expansão



Temperatura aumenta:

- borracha ideal  $\Rightarrow$  contração
- gás ideal  $\Rightarrow$  expansão

# Força elástica como efeito entrópico

$$dU = TdS + FdL \Rightarrow F = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,N} - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,N}$$

força de  
“interação”

força  
“entrópica”

Como  $U = U(T, N)$ , a força elástica na borracha ideal é puramente entrópica.

# Extensão adiabática

$$dQ = 0, \quad dL > 0$$

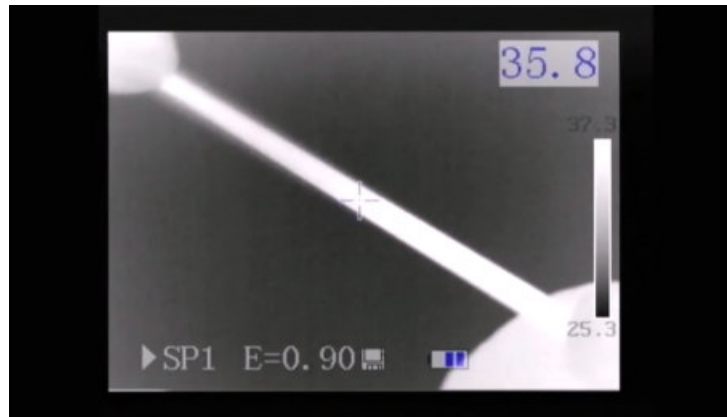


$$dQ = 0 \Rightarrow dU = dW$$

$$\begin{array}{l} dW = FdL \\ dU = C_L dT \end{array} \quad \rightarrow \quad dT = \frac{F}{C_L} dL$$

$F$  e  $C_L$  positivos  $\Rightarrow$  temperatura aumenta durante a extensão  
(diminui numa contração)

# Extensão adiabática

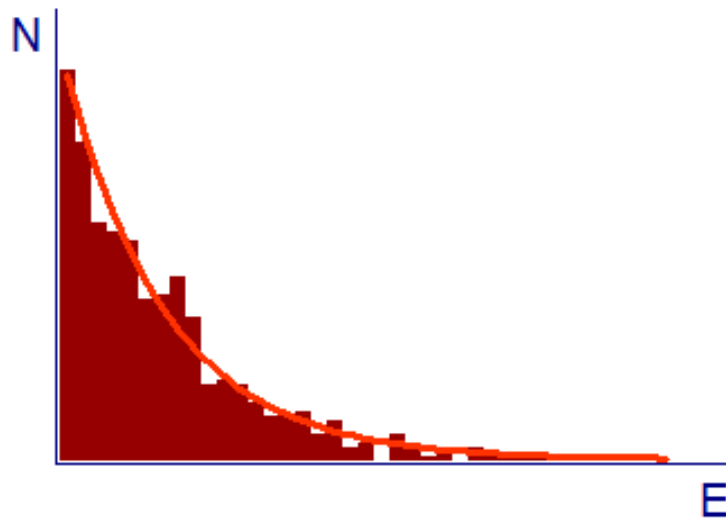


Vídeo completo em  
<https://youtu.be/vqzW25gj0EI>

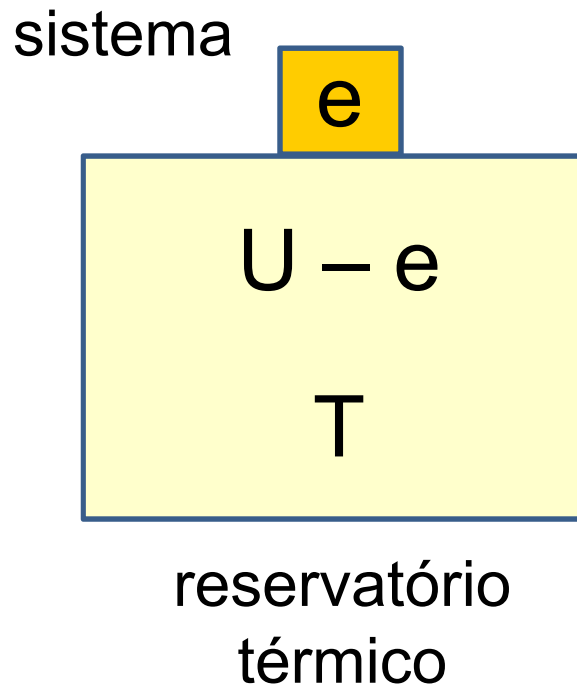


Vídeo completo em  
<https://youtu.be/lfmrvxB154w>

# A Distribuição de Boltzmann



# A Distribuição de Boltzmann



$$P(e) \propto \Omega_R(U - e)$$

$$\propto \exp[S_R(U - e) / k]$$

$$S_R(U - e) \approx S_R(U) - \frac{dS_R}{dU} e$$


$$\approx S_R(U) - \frac{e}{T}$$

$$P(e) \propto \exp(-e / kT)$$

# A Distribuição de Boltzmann

$$\Omega_R(U - e) = \exp[S_R(U - e) / k]$$

$$\begin{aligned} S_R(U - e) &= S_R(U) - \frac{dS_R}{dU} e \\ &= S_R(U) - \frac{e}{T} \end{aligned}$$

  $P(e) \propto \exp(-e / kT)$

# Simulação computacional

