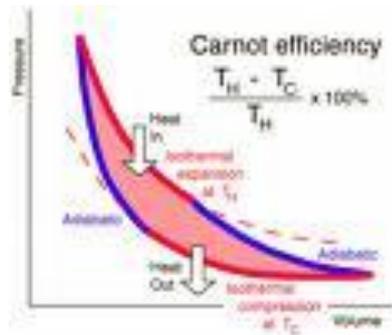
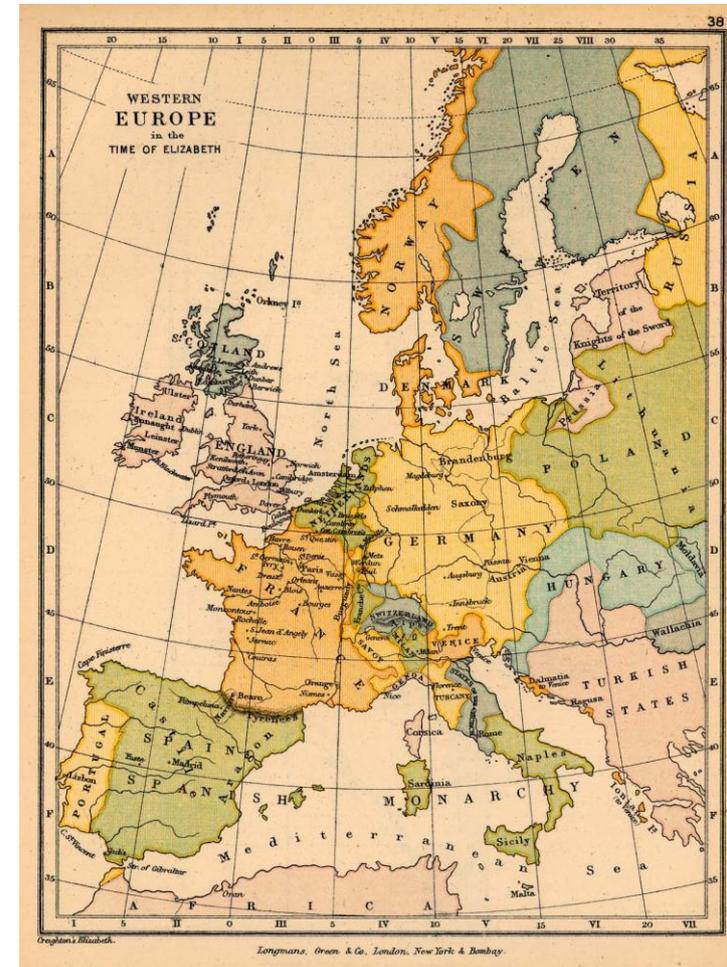


História da Física Clássica

2008



aula 7



Entropia – o outro lado da energia e a morte do Universo
agora é a vez do continente



Sadi Carnot

1796 (Paris) -1832

(filho de Lazare Carnot, proeminente na revolução francesa e matemático aplicado - trabalhos sobre a eficiência de máquinas mecânicas)

membro do exército, chegando a capitão dos engenheiros

1824 “**Reflexões sobre a potência motriz do fogo**”

- ciclo térmico eficiente (fluxo de calórico -> trabalho)
- conservação do calórico (*Mayer-1842; Joule-1850*)



Carnot: “Reflexões sobre a potência motriz do fogo...” 1824

“A produção de movimento nas máquinas a vapor é sempre acompanhada por uma circunstância em que devemos fixar nossa atenção. Essa circunstância é o **restabelecimento do equilíbrio no calórico**; isto é, **sua passagem de um corpo em que a temperatura é mais ou menos elevada para um outro em que a temperatura é mais baixa**. O que acontece de fato em uma máquina a vapor efetivamente em funcionamento?

O calórico desenvolvido na fornalha pelo efeito da combustão atravessa as paredes da caldeira, produz vapor, e de alguma forma incorpora-se a ele. Este último, carregando consigo o calórico, leva-o primeiro ao cilindro, onde desempenha sua função, e dali para o condensador, onde se liquefaz pelo contato com a água fria que aí se encontra. A água fria do condensador se apodera, pois, como resultado final, do calórico produzido pela combustão. Ela se aquece por intermédio do calor, como se tivesse sido colocada diretamente sobre a fornalha. **O vapor aqui é apenas um meio de transporte do calórico.**”

(conservação do calórico)



Kelvin: “ a conversão de calor (ou calórico) em efeito mecânico é provavelmente impossível, e certamente não foi descoberta...”

e cita, em nota de rodapé, que “opinião contrária foi defendida por um certo Mr. Joule, de Manchester”



Carnot:

“A produção de potência motriz é pois devida, nas máquinas a vapor, não a uma destruição real do calórico, mas a seu transporte de um corpo quente a um corpo frio, isto é, ao restabelecimento de equilíbrio, um equilíbrio supostamente rompido por qualquer causa que seja, por uma ação química tal como a combustão, ou por qualquer outra”

(transporte de calórico -> trabalho)



“De acordo com esse princípio, a produção de calor somente não é suficiente para dar origem à potência motriz; é necessário que haja o frio; sem isso, o calor seria inútil.”

(dois reservatórios ou fontes)



“Desde que todo restabelecimento do equilíbrio no calórico pode ser a causa da produção de potência motriz, todo restabelecimento de equilíbrio efetuado sem produção dessa potência deverá ser considerado como uma verdadeira perda. Ora, basta uma pequena reflexão para que nos apercebamos de que **toda mudança de temperatura que não seja devida a uma mudança de volume dos corpos não será mais que um restabelecimento inútil de equilíbrio no calórico**. A necessária condição para o máximo é, então, **que nos corpos empregados para realizar a potência motriz do calor não ocorra alguma mudança de temperatura que não possa ser devida a uma mudança de volume.**”

*processo **ideal** (troca de calor **sem** diferença de temperatura!) reversível
ciclo mais eficiente: transformação isotérmica/ transformação adiabática*

Clapeyron: -> “ciclo de Carnot”

A questão da degradação ou irreversibilidade

“A questão mais importante, talvez, da filosofia científica contemporânea talvez seja a da incompatibilidade entre a termodinâmica e a mecânica”
discussão de B. Brunhes sobre o conflito entre a teoria de Carnot
e a teoria cinética dos gases, no primeiro
congresso internacional de física em Paris, 1900

(**irreversibilidade** -> postulados pre-sec XX de aleatoriedade e
indeterminação no nível atômico)



Newton: “o movimento é muito mais facilmente perdido do que ganho, e está
sempre decaindo”

as perturbações gravitacionais dos planetas no sistema solar se acumulariam
ao longo do tempo, “até que o sistema exigisse reforma”
que Deus talvez faça introduzindo cometas de massas e órbitas apropriadas



Leibniz: Deus Todo Poderoso tem que dar corda em Seu relógio de tempos em tempos..

” “Deus é um relojoeiro tão ruim que Ele não pode fazer uma máquina que funcionasse para sempre sem reparos” ..”a mesma força e vigor permanecem

no mundo, e apenas passam de uma matéria a outra, de acordo com as leis da natureza e a maravilhosa ordem pre-estabelecida”

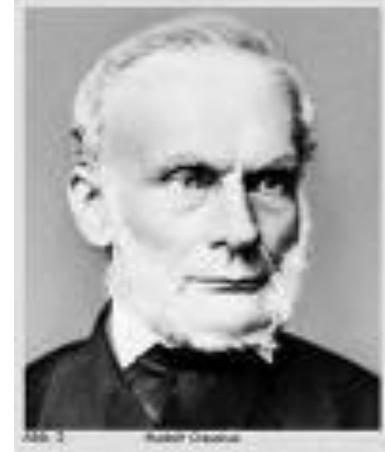
Laplace, Euler, Lagrange e Poisson estudam o problema das órbitas colocado por Newton, concluem que estava errado, que as órbitas apenas oscilariam entre certos limites, mas seriam estáveis, e Laplace conclui: “Não tenho necessidade desta hipótese” (Deus)



Rudolph Clausius 1822 (Pomerania)-1888

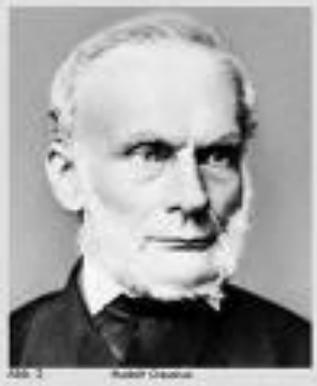
Pomerania

professor em Berlin (Escola Real de Artilharia e Engenharia), Zurique, Wurzburg e Bonn
anos 1850-60 - cria conceito de entropia/ introduz 1a/2a leis na forma atual



Dos processos irreversíveis

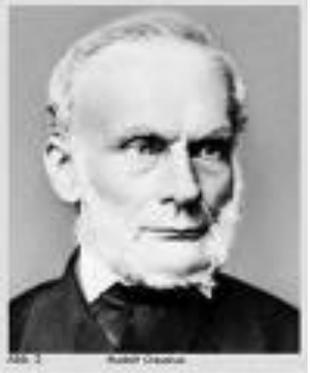
“Como as forças externas que agem sobre um corpo enquanto este sofre uma alteração de arranjo podem variar muito, pode acontecer que o calor ...não supere toda a resistência que ele teria possibilidade de superar. Um exemplo bem conhecido ... é o de um gás que se expande sob condições em que ele não precisa superar uma pressão igual à sua própria força expansiva, como, por exemplo, no caso em que o espaço preenchido pelo gás é comunicável com outro [espaço] vazio ou com gás em pressão mais baixa. Para determinar a força do calor nestes casos, devemos ... considerar não a resistência que foi de fato vencida, mas aquela que poderia ser vencida.



Clausius, ainda de processos irreversíveis...

Quando ocorre uma alteração de arranjo de forma que a força e a contra-força são iguais, a alteração pode ocorrer na direção oposta sob a influência das mesmas forças. Mas se ela [alteração] ocorre de forma que a força que supera é maior do que a [força] superada, a transformação não pode ocorrer sob a influência das mesmas forças. Podemos dizer que a transformação ocorreu no primeiro caso de forma reversível, e no segundo de forma irreversível.

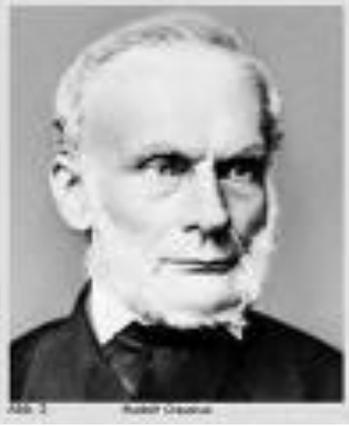
Rigorosamente falando, a força que supera deve sempre ser mais poderosa que a força a superar; mas ...podemos imaginá-lo tornando-se continuamente menor, de forma que seu valor se aproxime de zero tão perto quanto se queira. Portanto vê-se que a transformação que ocorre reversivelmente é um limite que na realidade nunca é alcançado, mas do qual podemos aproximarmos tanto quanto desejemos. Podemos em discussões teóricas falar deste caso como se existisse; de fato, como caso limite ele possui importância teórica. “



princípio da equivalência das transformações

“...os corpos entre os quais ocorre a transferência de calor podem ser vistos apenas como reservatórios de calor, e sobre eles não necessitamos saber nada, exceto suas temperaturas. Se suas temperaturas são distintas, o calor passa, ou do corpo mais quente para o corpo mais frio, ou do corpo mais frio para o corpo mais quente, de acordo com a direção em que ocorre a transferência de calor. Em nome da uniformidade, podemos designar essa passagem de calor de transformação, na medida em que podemos dizer que *o calor de uma temperatura é transformado em calor de outra temperatura.*

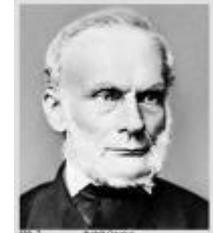
.....



Sobre desagregação

Agora o efeito do **calor sempre tende a diminuir as conexões entre as moléculas e a aumentar as distâncias médias entre elas**. Para sermos capazes de representar isto matematicamente, expressaremos o grau no qual as moléculas estão dispersas introduzindo **uma nova grandeza que chamaremos *desagregação do corpo***, com a ajuda da qual podemos definir o efeito do calor como o de ser uma tendência para aumentar a desagregação.

Calor e trabalho – externo e interno



“Suponha que o corpo sofre uma alteração infinitamente pequena de condição, através da qual a quantidade de calor contida nele, bem como o arranjo de suas moléculas constituintes pode se alterar. Vamos denotar a quantidade de calor contida nele por H , e a alteração desta quantidade por dH . Além disso, vamos designar o trabalho, tanto interno quanto externo, efetuado pelo calor na mudança de arranjo, por dL

. . . .

devemos representar por $-dQ$ o calor que ele retira de outro corpo. Obtemos então a equação $-dQ=dH+AdL\dots$ ”

calor recebido = variação do calor contido + (trabalho interno + trabalho externo)

ou

***calor recebido = variação da energia cinética das moléculas
+ variação da energia potencial das moléculas
+ trabalho realizado pelo gás (de moléculas)***

Para que possamos **Introduzir a desagregação** na fórmula, precisamos definir como vamos determiná-la como uma quantidade matemática....

...A desagregação representa, como dito no §2, o grau de dispersão do corpo. Assim, por exemplo, a desagregação é maior no estado líquido que no sólido, e maior no estado aeriforme que no líquido. ...

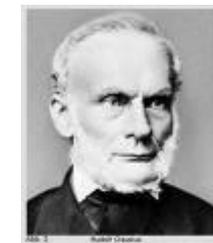
...A desagregação do corpo é determinada exatamente quando o arranjo de suas moléculas constituintes é dado

...vamos por enquanto, numa determinação ainda arbitrária, fixar a quantidade de desagregação tal que, a uma dada temperatura, **o aumento de desagregação será proporcional ao trabalho que o calor poderia realizar naquela temperatura ...**

...se a mesma variação de desagregação ocorre a uma temperatura diferente, o trabalho correspondente deve ser proporcional à temperatura absoluta. Assim, seja Z a desagregação do corpo, e dZ uma alteração infinitamente pequena dela, seja dL a quantidade infinitamente pequena de trabalho, e podemos fazer

$$AdL=TdZ,...$$

$$....dQ+dH+TdZ=0 "$$



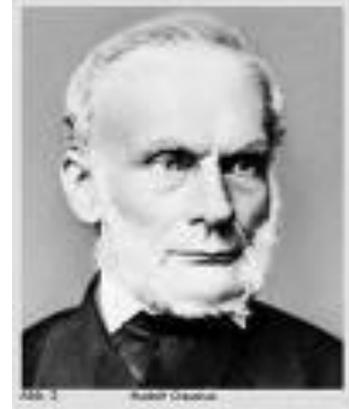
Calor recebido = variação no calor + variação no estado de agregação
Ou $dQ/T=dS(\text{energia})+dS(\text{posição})$

E a entropia...

$$\int dQ/T = S - S_0$$

que, embora num arranjo diferente, é a mesma que utilizamos anteriormente para determinar S .

Se queremos designar S por um nome apropriado podemos dizer que ela é o conteúdo de transformação do corpo, da mesma forma que dizemos que a quantidade U é o calor e conteúdo de trabalho do corpo. Entretanto, como eu penso que é melhor adotar para quantidades como estas, que são importantes para a ciência, das línguas antigas, de forma que possam ser introduzidas sem modificação em todas as línguas, proponho denominar a grandeza S **entropia** do corpo, da palavra grega $\eta\tau\omicron\pi$, uma transformação. Escolhi intencionalmente a palavra *entropia* para que fosse o mais similar possível à palavra *energia*, pois ambas essas quantidades, que devem tornar-se conhecidas por estes nomes, estão tão próximas em significado físico que me parece vantajoso que seus nomes também guardem alguma similaridade.



as duas leis da Termodinâmica:

A **energia** do universo é constante.

A **entropia** do Universo sempre cresce.