

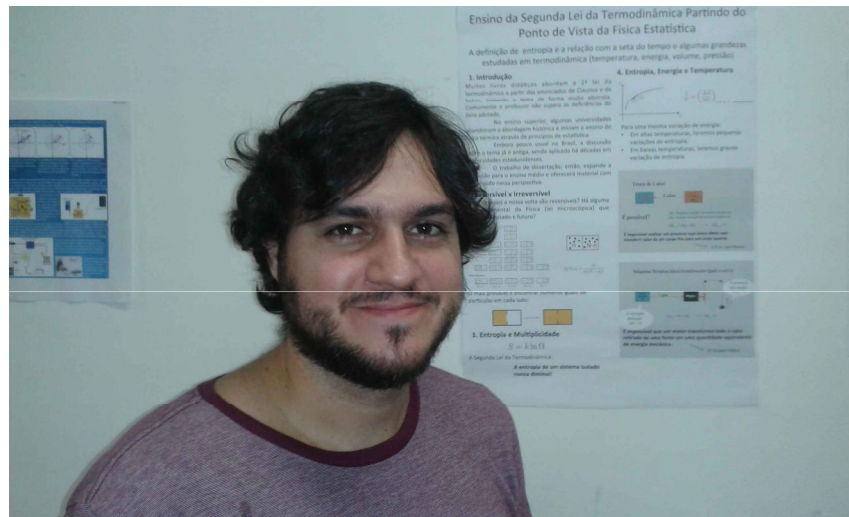
Ensino da 2^a Lei da Termodinâmica

Carlos Eduardo Aguiar

Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física
Instituto de Física - UFRJ

PEF-UFRJ, agosto de 2017

Baseado na dissertação de mestrado de Marcos Moura



“Entropia Estatística e o Ensino da 2ª Lei da Termodinâmica”
Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física
Instituto de Física - UFRJ, 2016

Sumário

- Ensino e aprendizagem da segunda lei da termodinâmica
- Entropia e a segunda lei da termodinâmica: uma sequência didática
 - A seta do tempo
 - Entropia, energia e temperatura
- Avaliação da sequência didática
- Comentários finais

Ensino e Aprendizagem da Segunda Lei da Termodinâmica

Entropia e a 2ª Lei da Termodinâmica

- Fundamentais para a compreensão de boa parte da física, química e biologia.
- “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*)

Entropia e a 2ª Lei da Termodinâmica

- “A 2ª lei da termodinâmica é algo que alguma outra pessoa certamente entende.”
(opinião de muitos estudantes de Física, segundo Lieb e Yngvason em *The physics and mathematics of the 2nd law of thermodynamics*)
- “Ninguém sabe o que é entropia, de modo que você sempre terá a vantagem em um debate.”
(conselho de von Neumann a Shannon)

Entropia e a 2ª Lei da Termodinâmica

- “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)

Aprendizagem da 2ª lei da termodinâmica

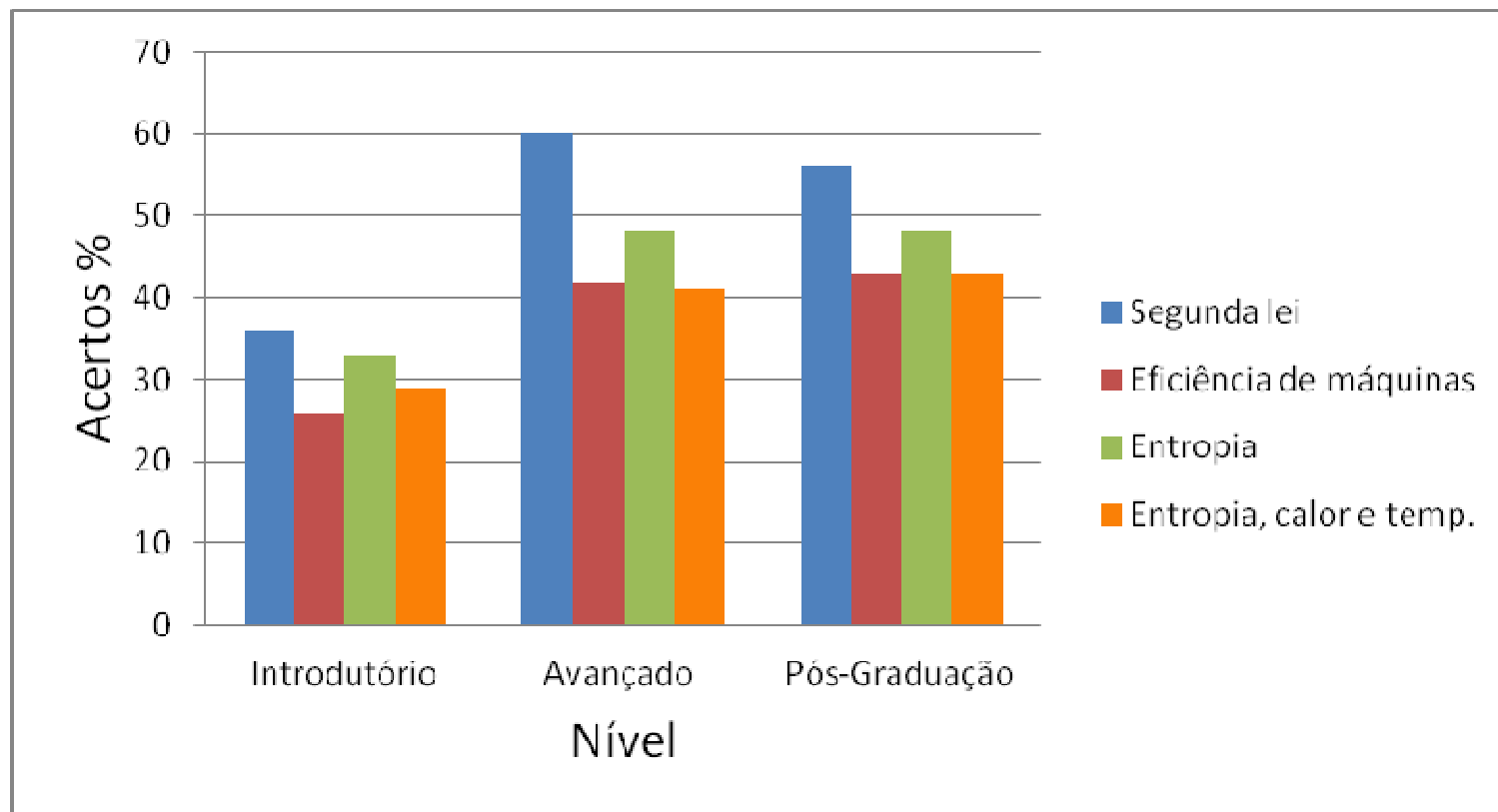
Dificuldades comuns entre os estudantes:

- Não tratam a entropia como função de estado; por exemplo, tomam $\Delta S \neq 0$ em um ciclo.
- Consideram que a entropia é uma grandeza conservada.
- Consideram que a entropia sempre aumenta.
- Confundem sistema e universo. Por exemplo, consideram que entropia do sistema sempre aumenta num processo irreversível e não muda num processo reversível.
- Não utilizam a 2ª lei para determinar se um dado processo cíclico pode ocorrer; usam apenas a 1ª lei.
- Ignoram a relação entre o limite de Carnot e a 2ª lei.

Aprendizagem da 2ª lei da termodinâmica

Survey of Thermodynamic Processes and First and Second Laws (Brown & Singh)

Teste conceitual com 33 questões, 17 sobre entropia e segunda lei.



Dados: B. Brown, PhD thesis, University of Pittsburgh, 2015

Problemas da abordagem tradicional

- Pouco atraente; boa parte dos alunos não demonstra interesse por máquinas térmicas.
- Entropia – o conceito central – só aparece após um longo e tortuoso processo.
- Ao final desse processo temos uma definição de entropia, mas não uma interpretação intuitiva do conceito e da origem da irreversibilidade.

É possível fazer melhor?

- Abordagem diferente da tradicional (Carnot-Kelvin-Clausius), mas ainda macroscópica.

Por exemplo, o enfoque axiomático de H. Callen em *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (Wiley, 1985), talvez o livro de termodinâmica mais citado na literatura em física.

- Abordagem microscópica (estatística).

Entropia definida pelo número de estados microscópicos compatíveis com o estado termodinâmico. Explicação estatística da irreversibilidade.

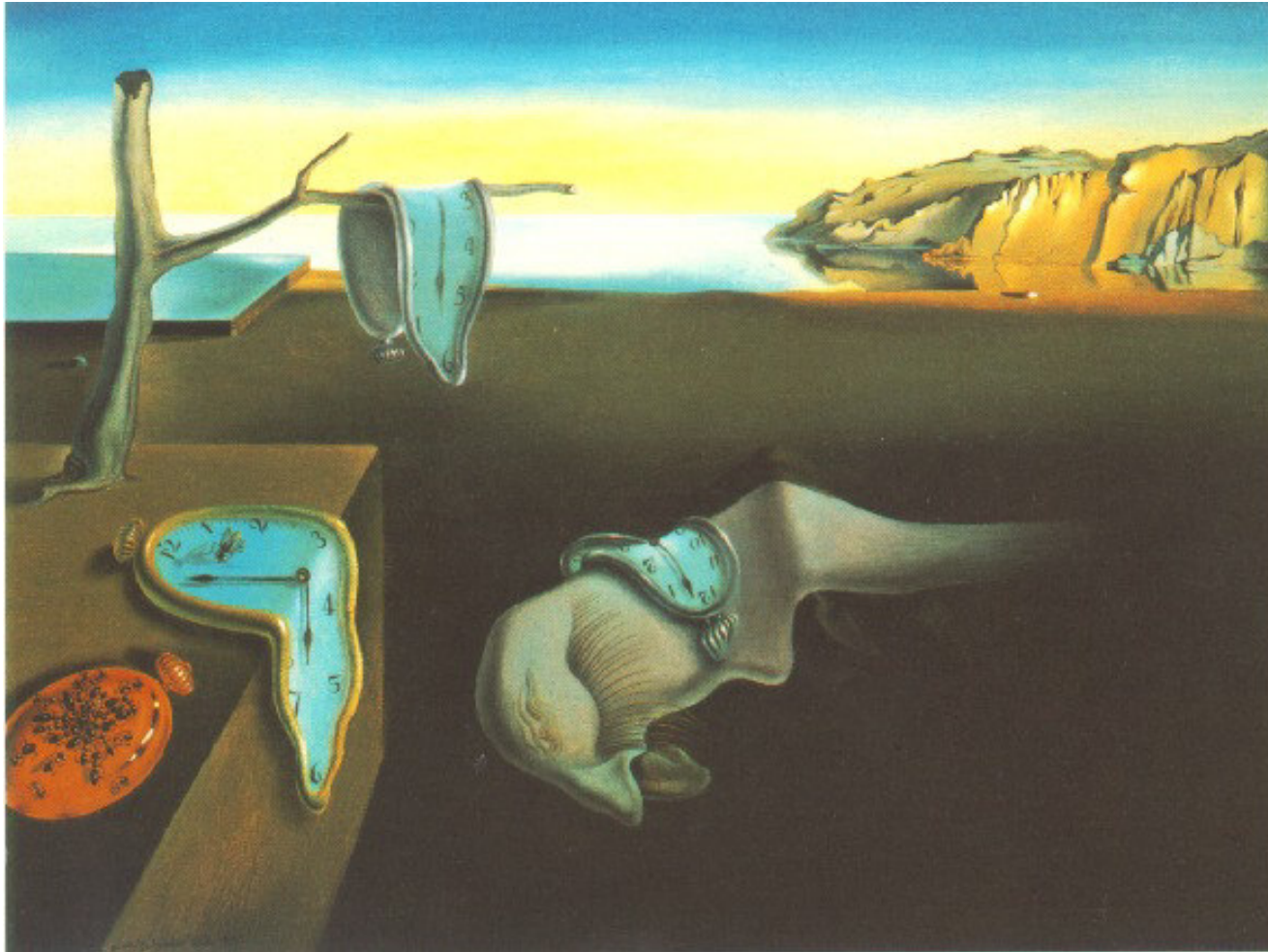
Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

Uma Sequência Didática

Pré-requisitos à sequência:

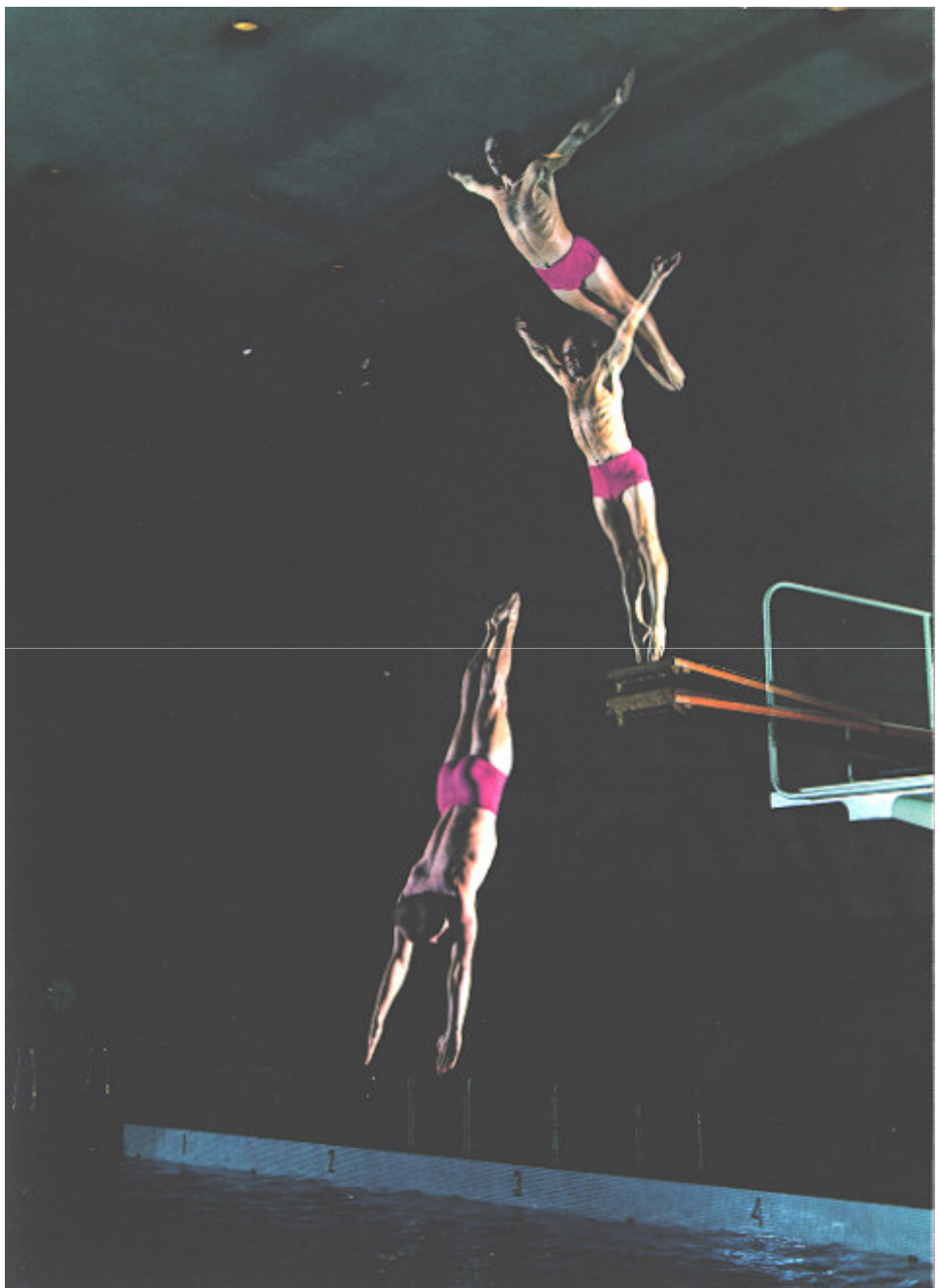
- Conceitos de equilíbrio, temperatura e calor.
- Trabalho, energia e a 1ª lei da termodinâmica.
- Variáveis de estado e de processo
- Gases ideais

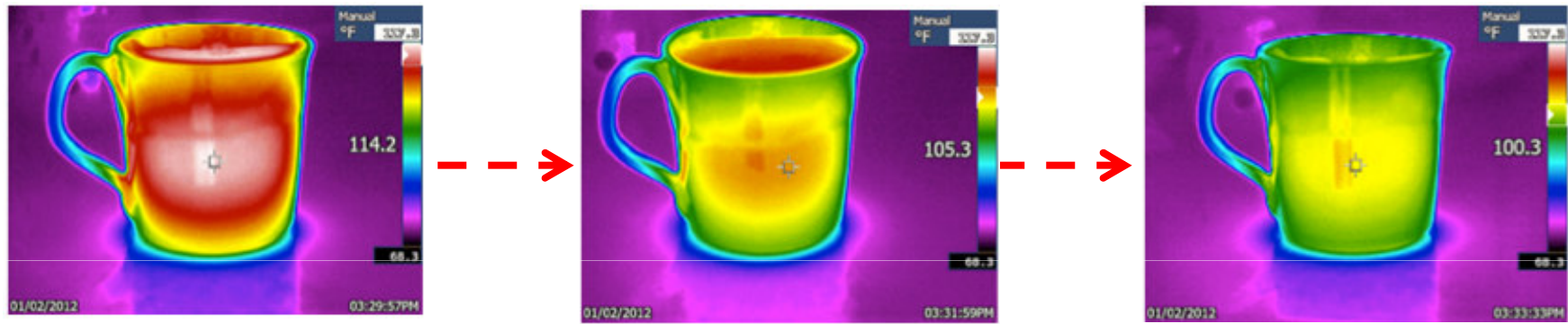
A Seta do Tempo



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





xícara de café esfriando

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?

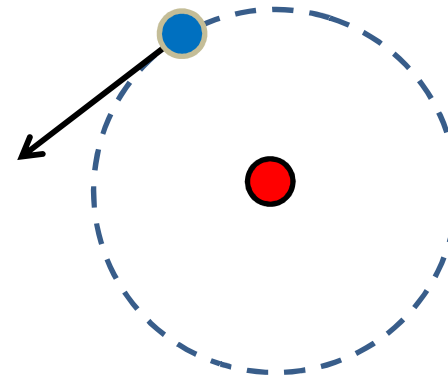
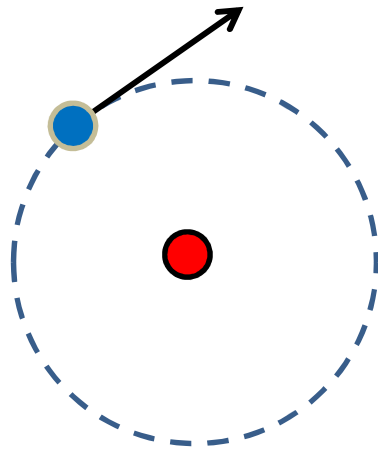
Resposta:

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.

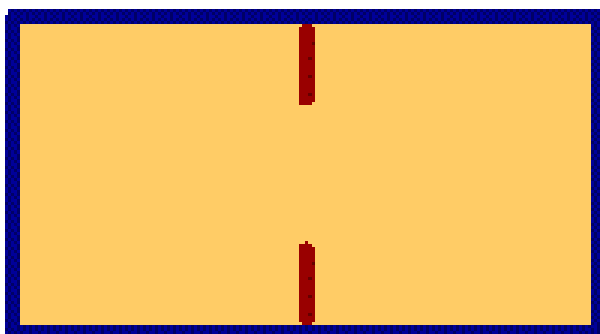
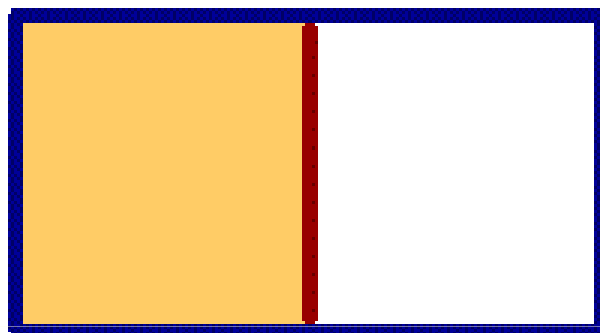
mas...

As transformações à nossa volta são irreversíveis.

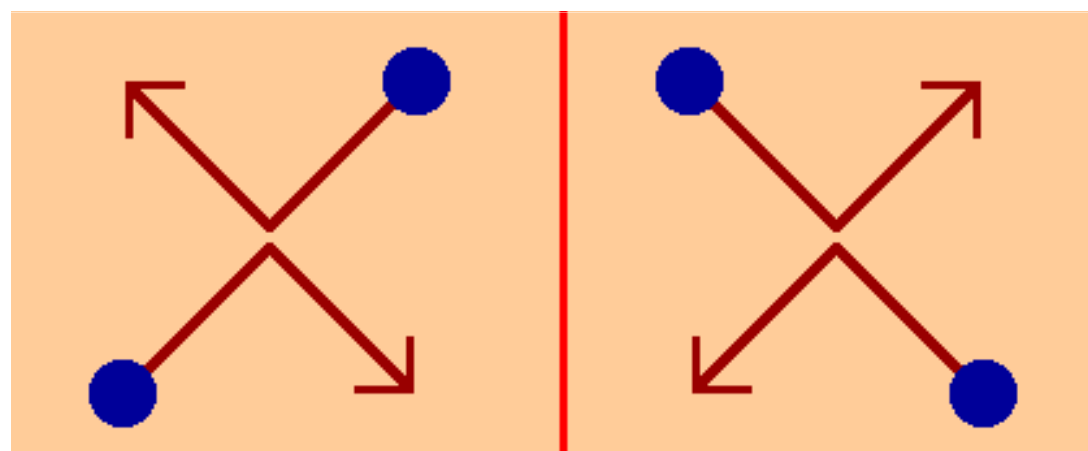
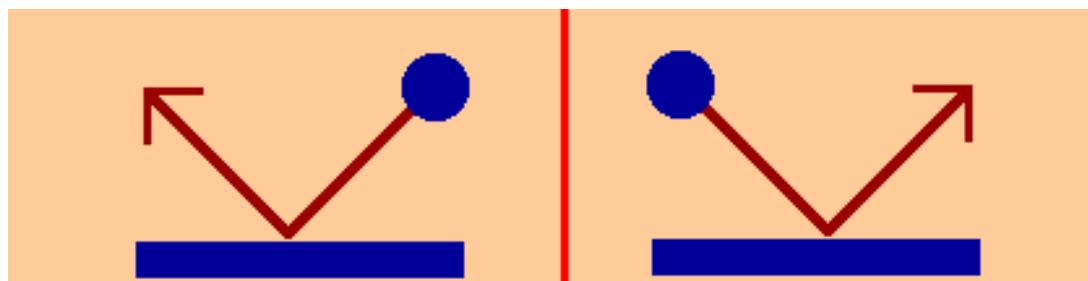


Ludwig Boltzmann

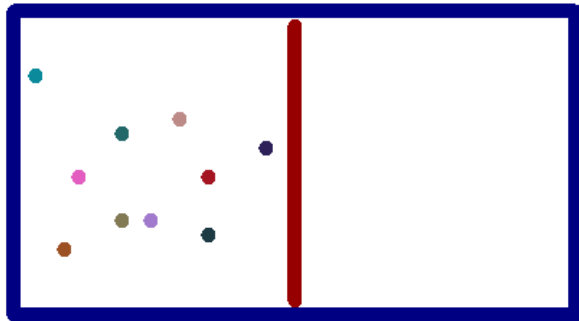
Irreversível



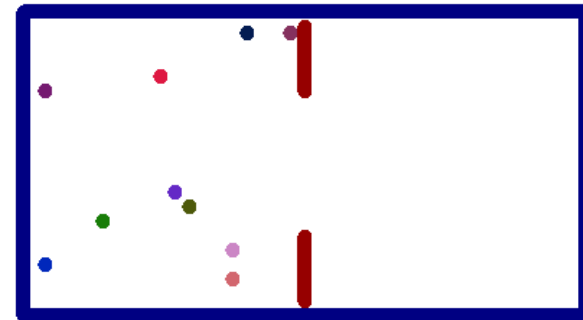
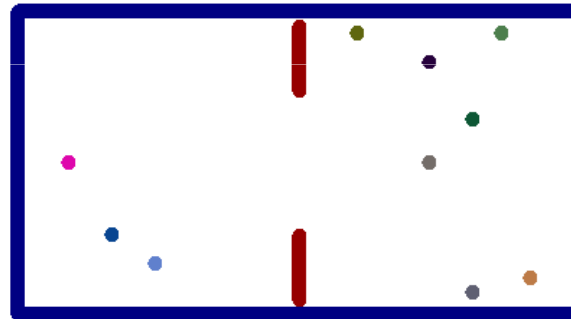
Reversível



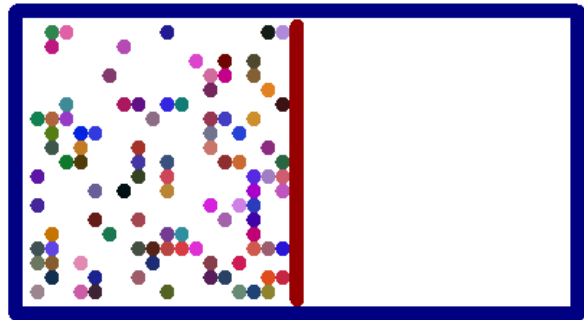
Simulação da expansão livre



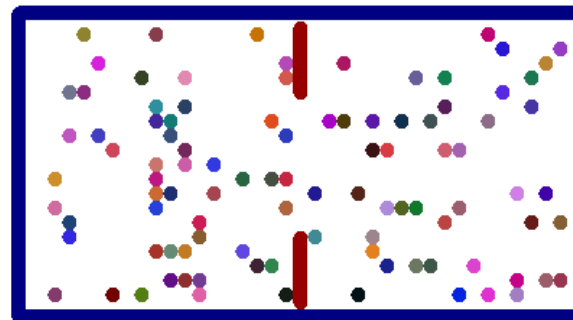
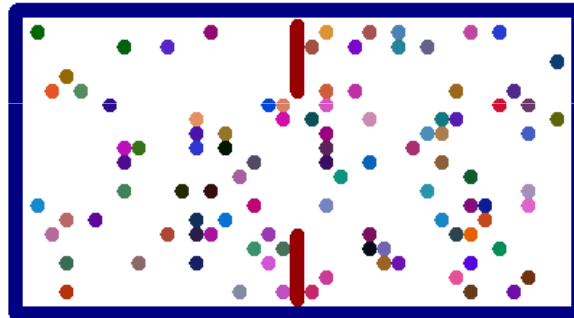
10 partículas



Simulação da expansão livre



100 partículas



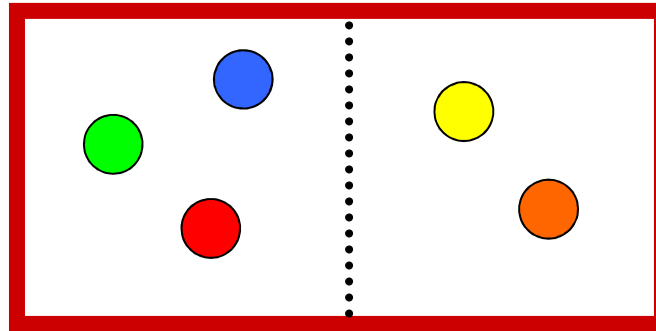
...

$$T_{100} \approx 10^9 T_{10}$$

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

Por quê?

Estados Macroscópicos e Microscópicos



Microestado

Esquerda: verde, azul, vermelha

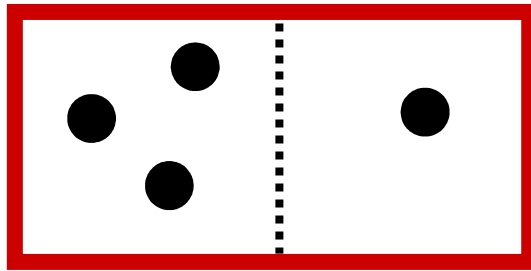
Direita: amarela, laranja

Macroestado

Esquerda: 3 partículas

Direita: 2 partículas

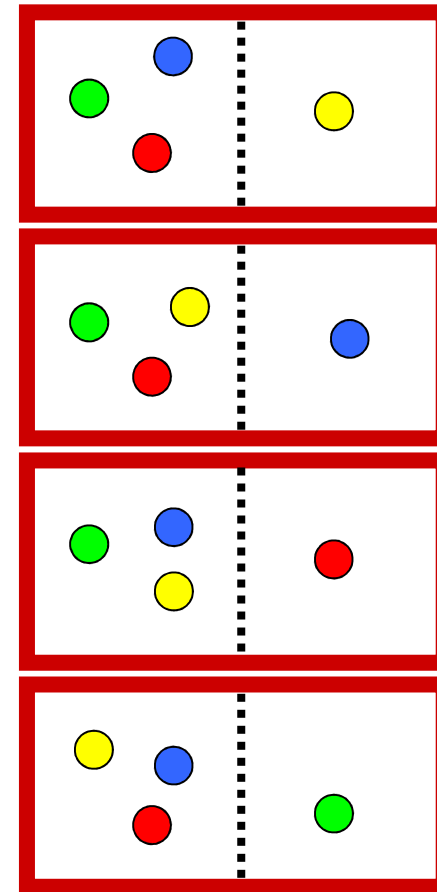
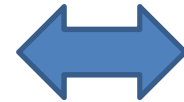
A um macroestado
podem corresponder
vários microestados



1 macroestado

esquerda = 3

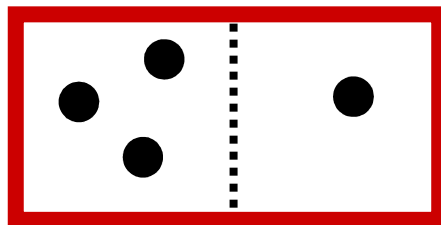
direita = 1



4 microestados

Multiplicidade

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

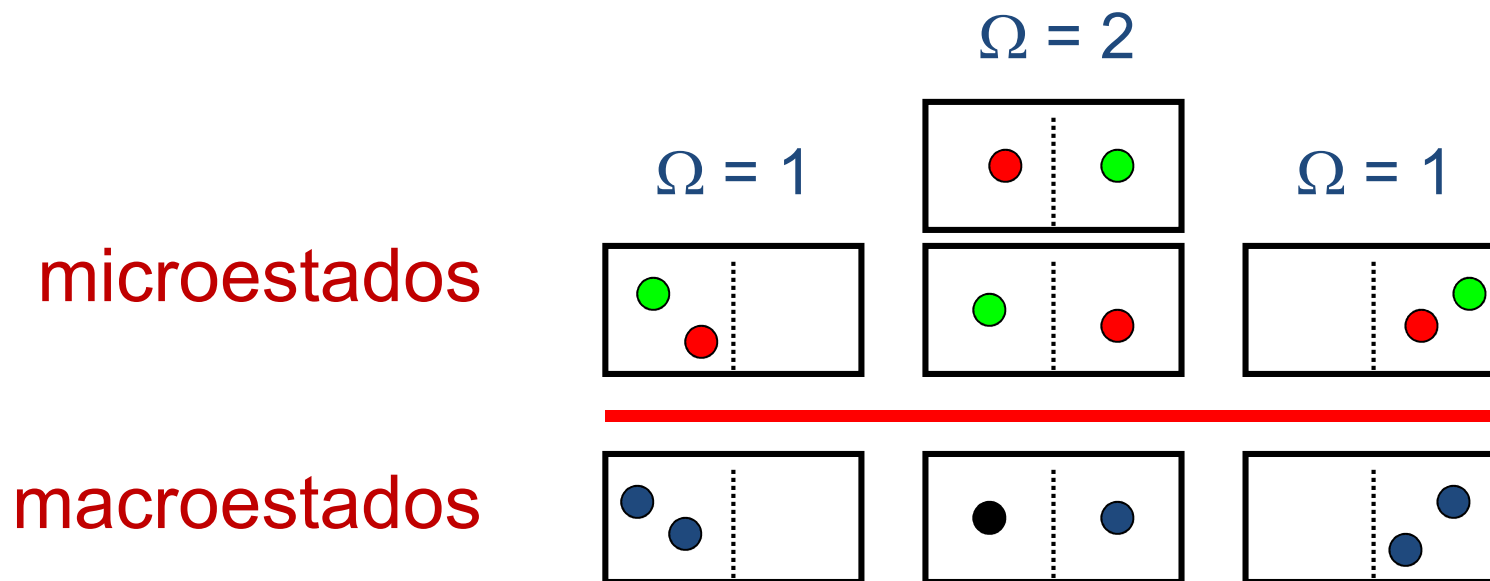


multiplicidade = 4

Diferentes macroestados podem ter diferentes multiplicidades.

2 partículas

$\Omega =$ multiplicidade



4 partículas

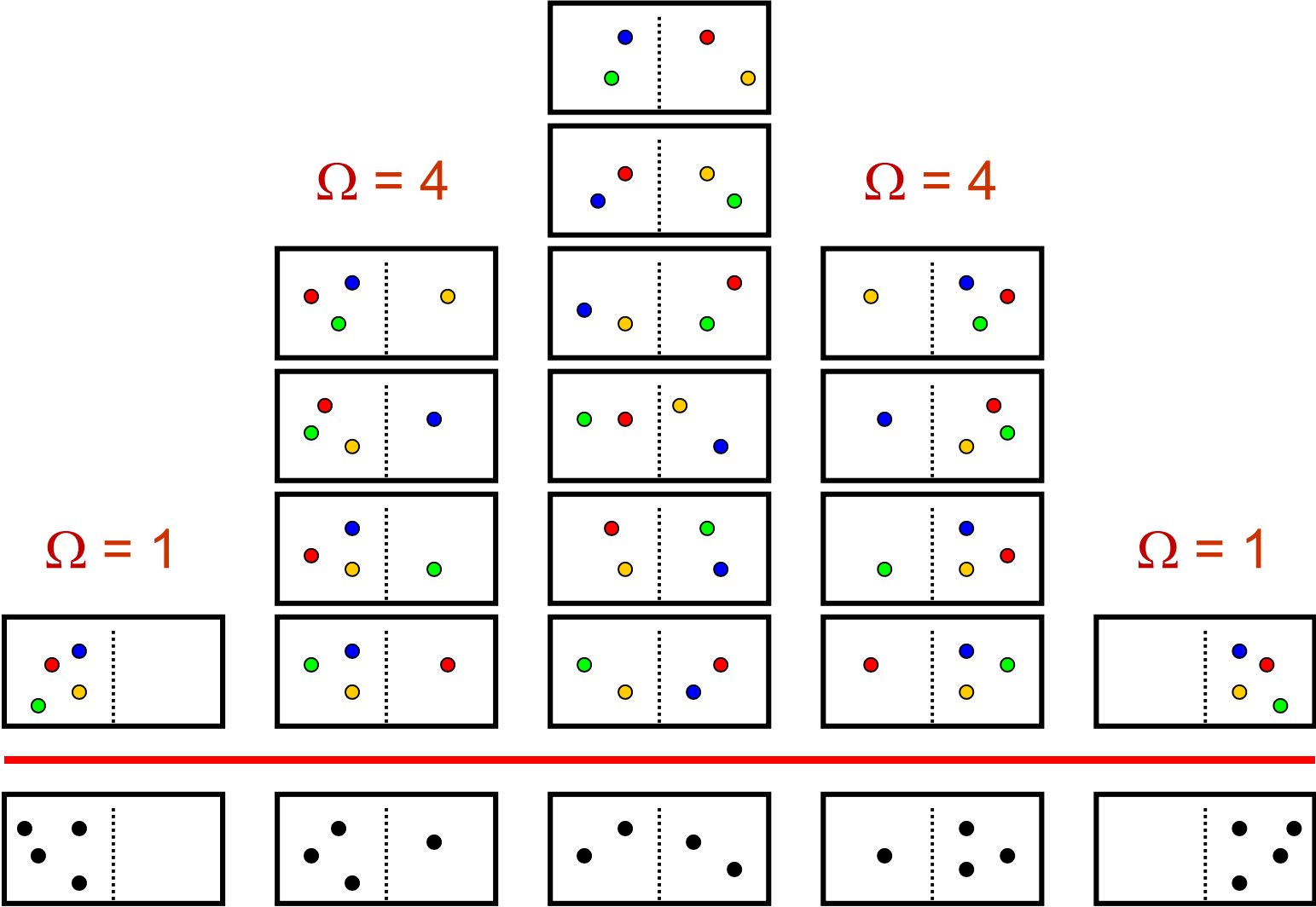
$\Omega = 6$

$\Omega = 4$

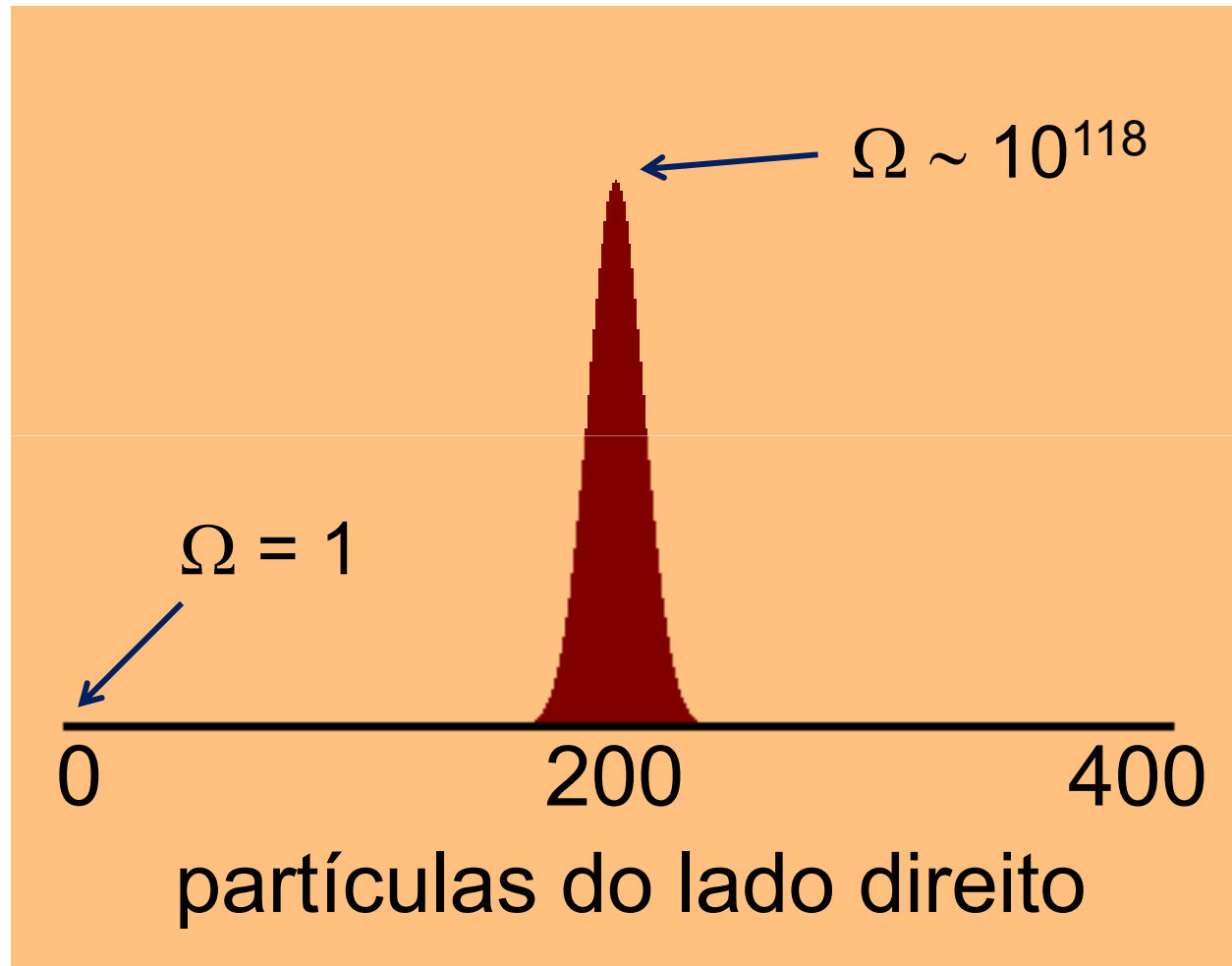
$\Omega = 4$

$\Omega = 1$

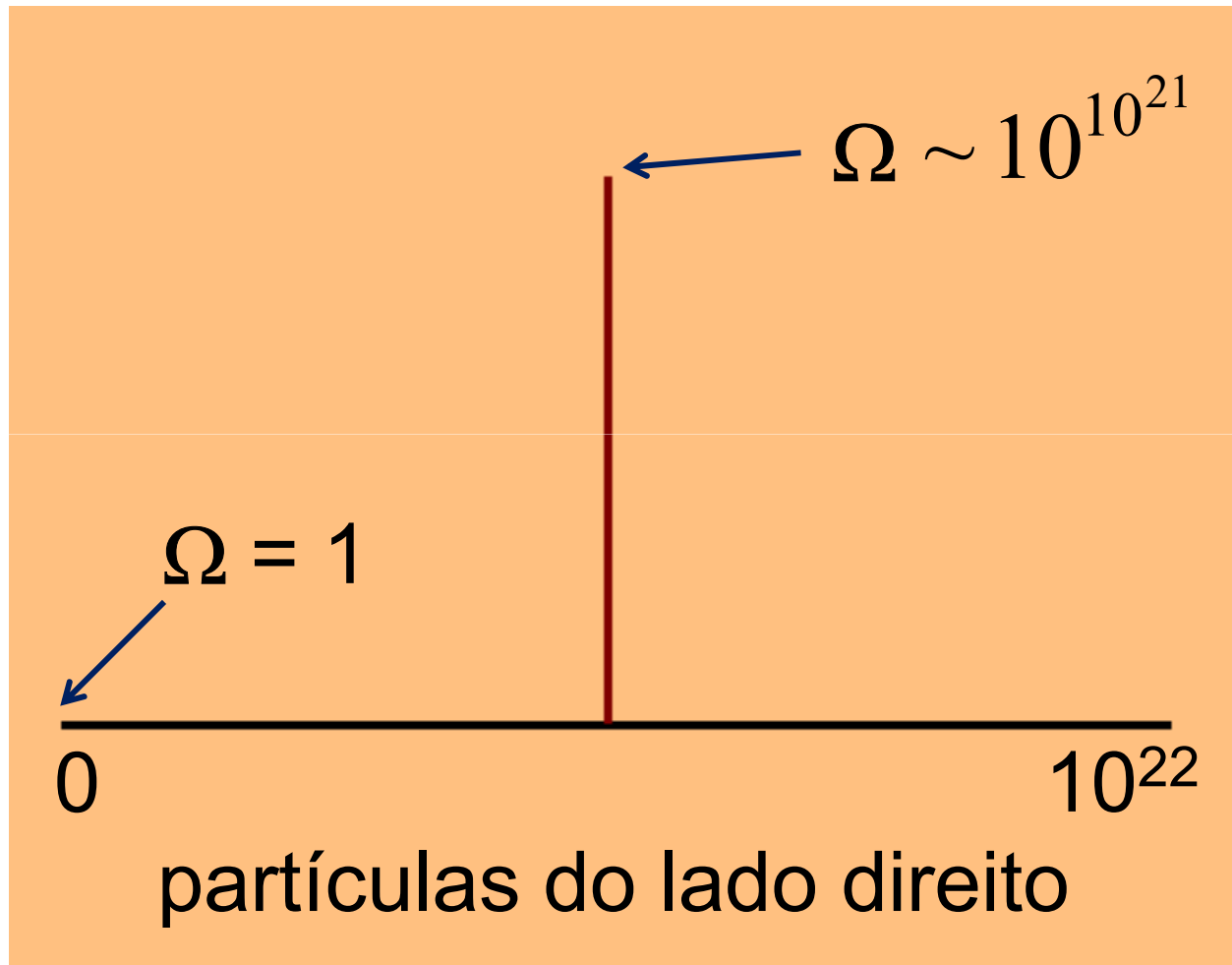
$\Omega = 1$



400 partículas



10^{22} partículas



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.



Um sistema isolado permanece pelo mesmo tempo em cada microestado acessível.

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

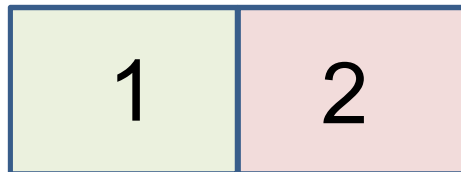
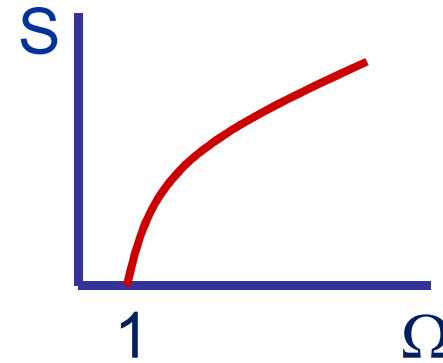
Um sistema isolado nunca passa espontaneamente de um estado de alta multiplicidade para um de baixa multiplicidade.

Entropia

$$S = k \ln \Omega$$

constante de Boltzmann:

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



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

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

A 2ª Lei da Termodinâmica

A entropia de um sistema isolado nunca diminui.

Em qualquer transformação do sistema:

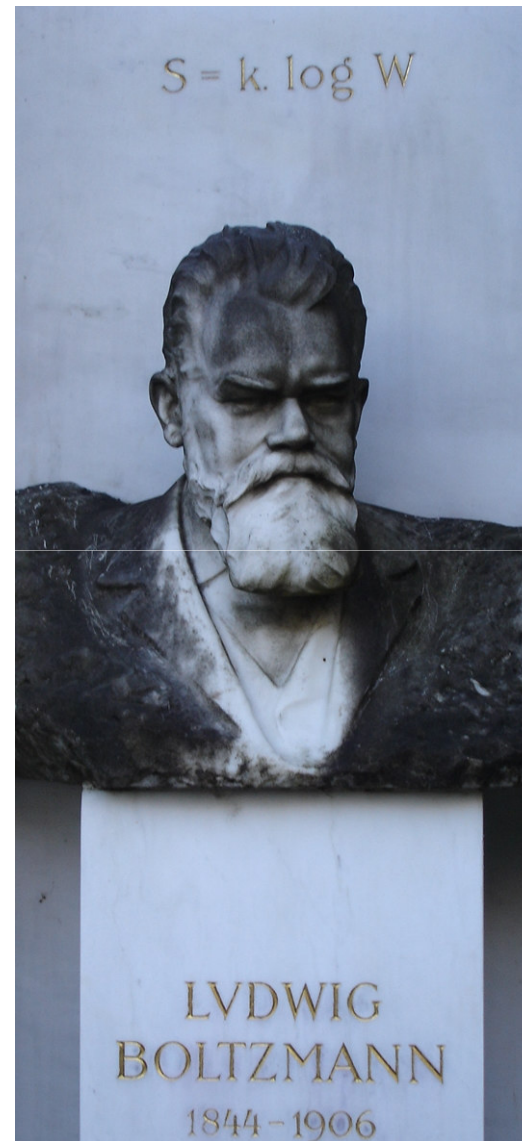
$$\Delta S \geq 0$$

Processos Reversíveis

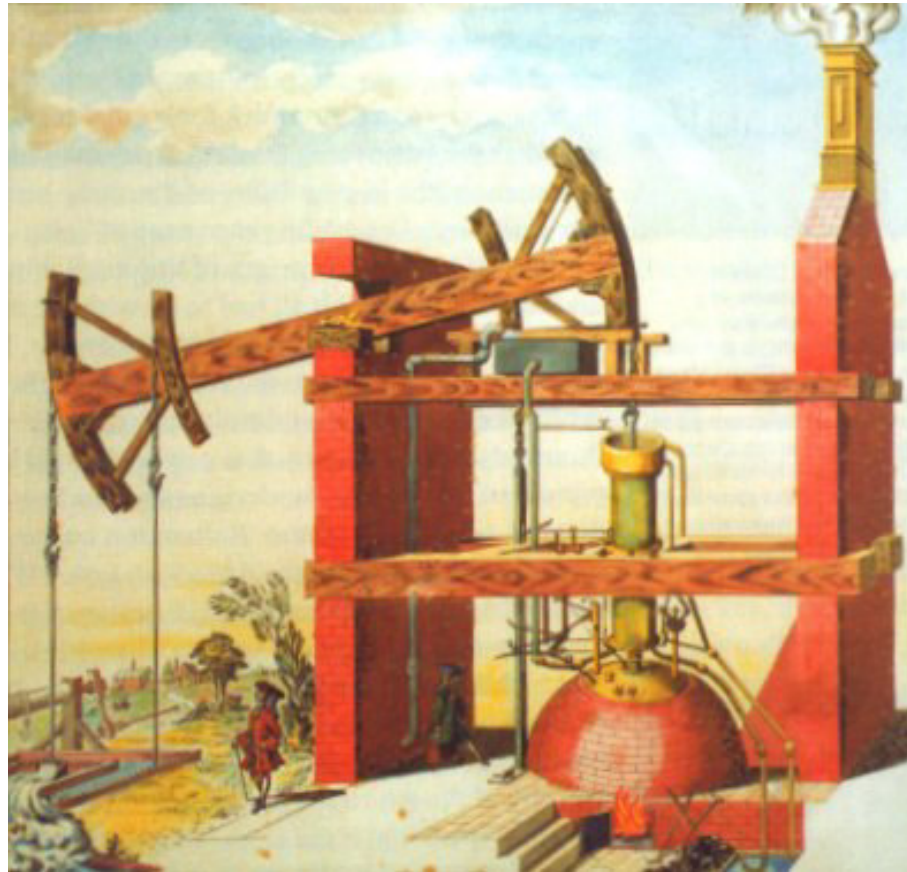
- Reversível: $\Delta S = 0$
- Irreversível: $\Delta S > 0$
- Impossível: $\Delta S < 0$

- S é a entropia **total** do sistema (isolado).
- Para uma **parte** P desse sistema, podemos ter $\Delta S_P < 0$ sem violar a 2ª lei.

O epitáfio de Boltzmann



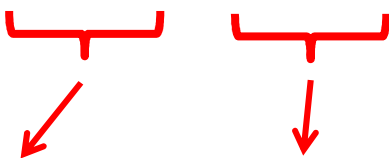
Entropia, Energia e Temperatura



A entropia é uma função de estado

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

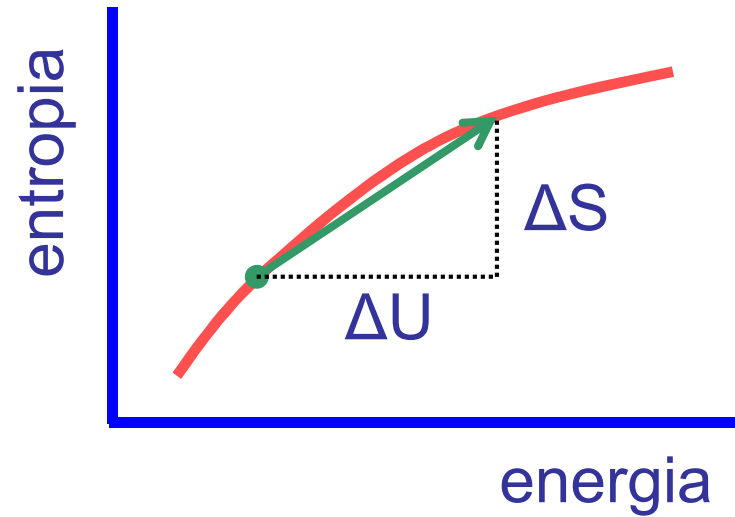
macroestado \leftrightarrow estado termodinâmico $\leftrightarrow U, V, N, T, P \dots$


'independentes' equações de estado



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

Temperatura



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

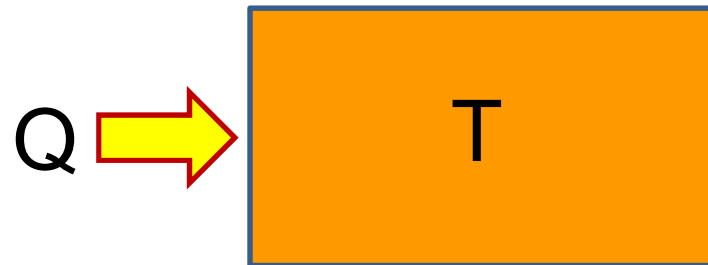
$$T = \frac{\Delta U}{\Delta S} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta U}{T} \quad V, N \text{ fixos}$$

Para uma mesma variação de energia:

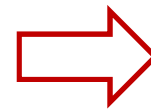
• temperatura alta \Rightarrow pequena variação de entropia

• temperatura baixa \Rightarrow grande variação de entropia

Reservatório Térmico

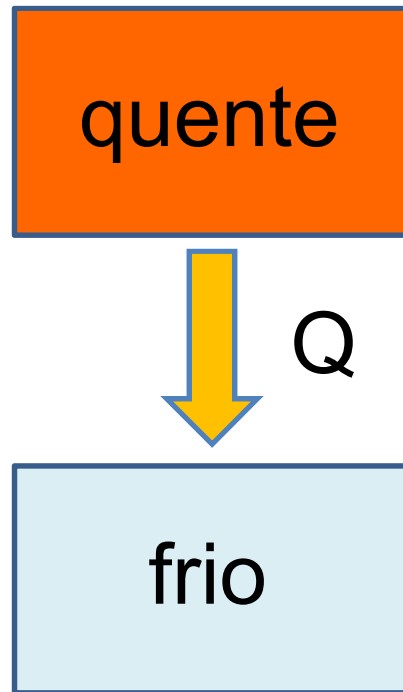


- $\Delta U = Q$
- T constante
- V, N constantes



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

Troca de Calor



a entropia do corpo quente
diminui pouco

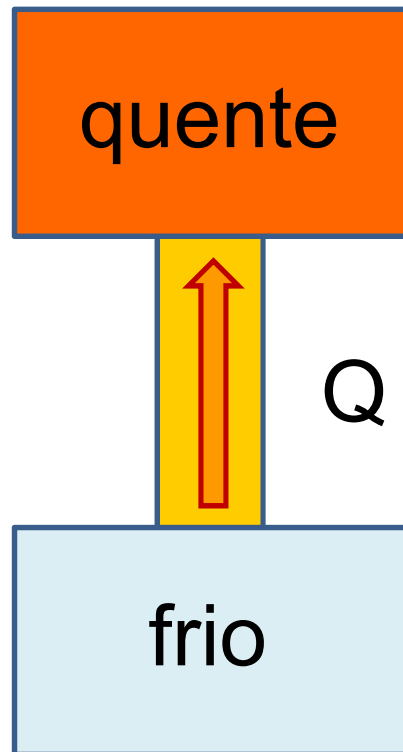
a entropia do corpo frio
aumenta muito

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.

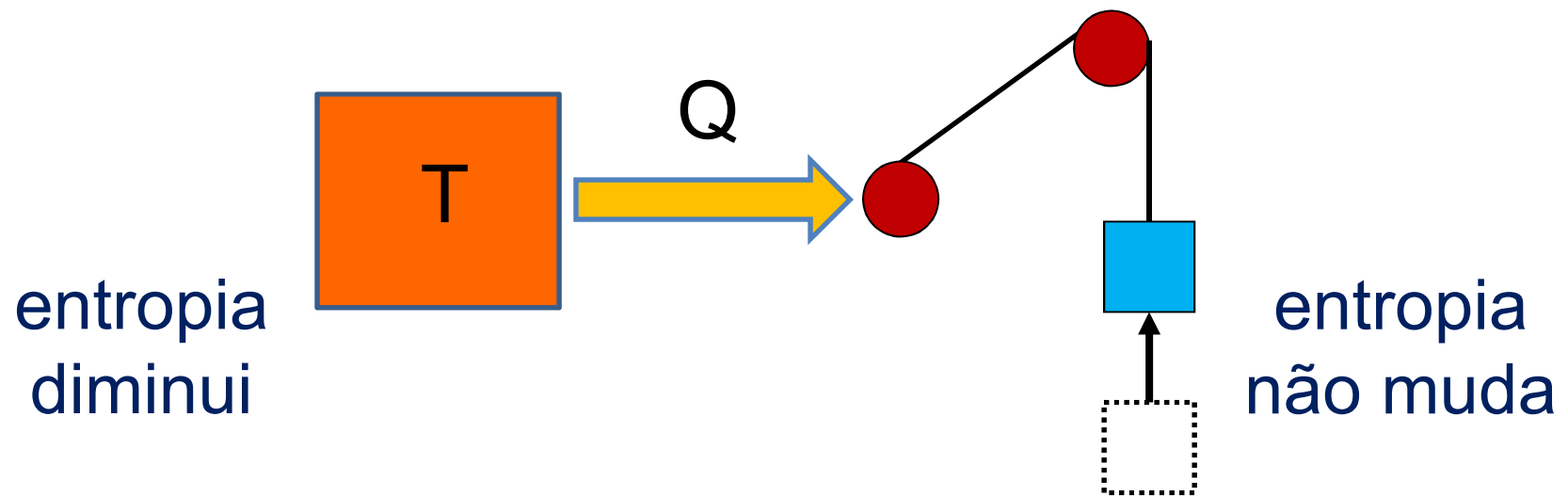
A 2ª Lei da Termodinâmica (Clausius)

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.

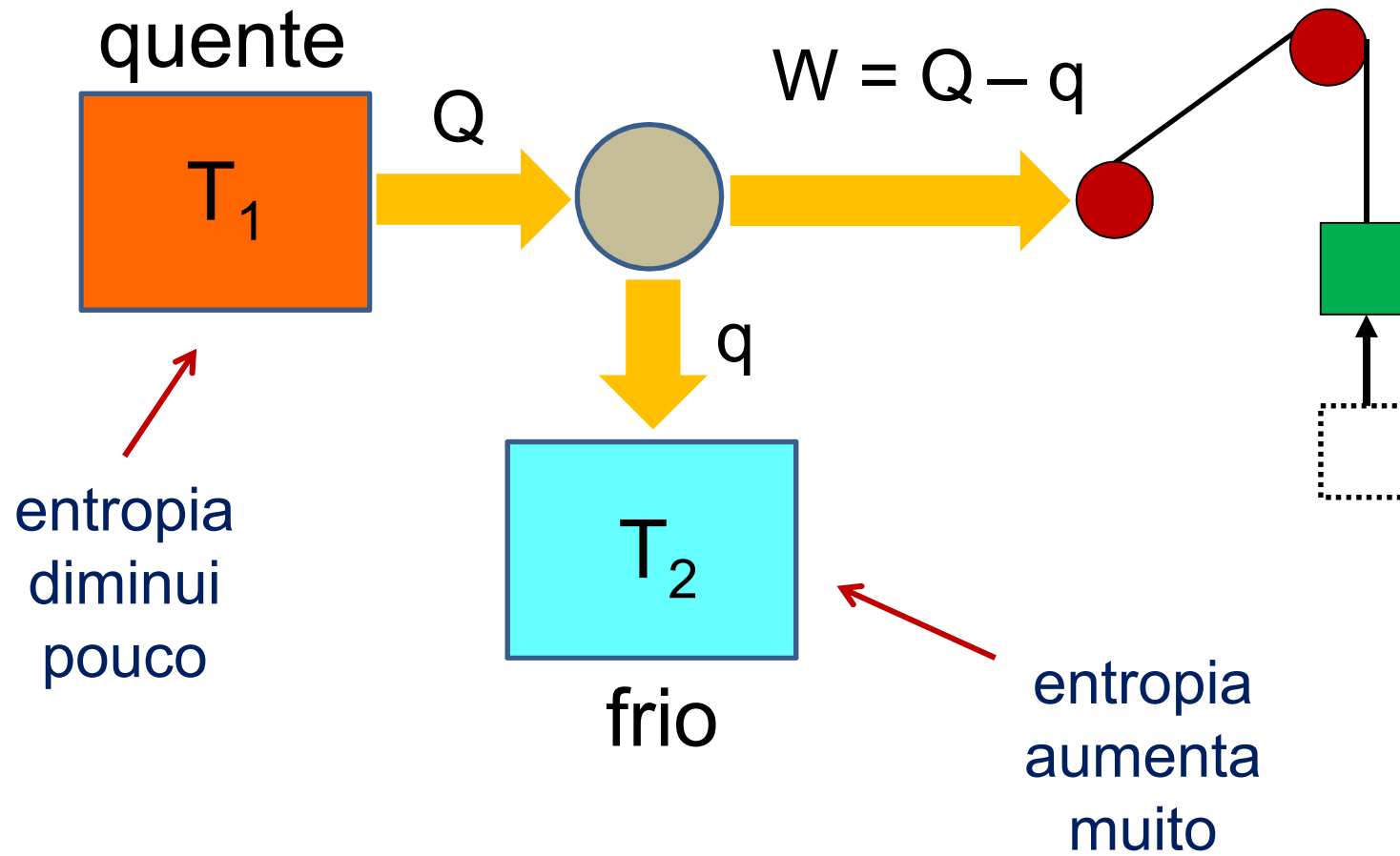
A 2ª Lei da Termodinâmica (Kelvin)

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 $q/Q = T_2/T_1$

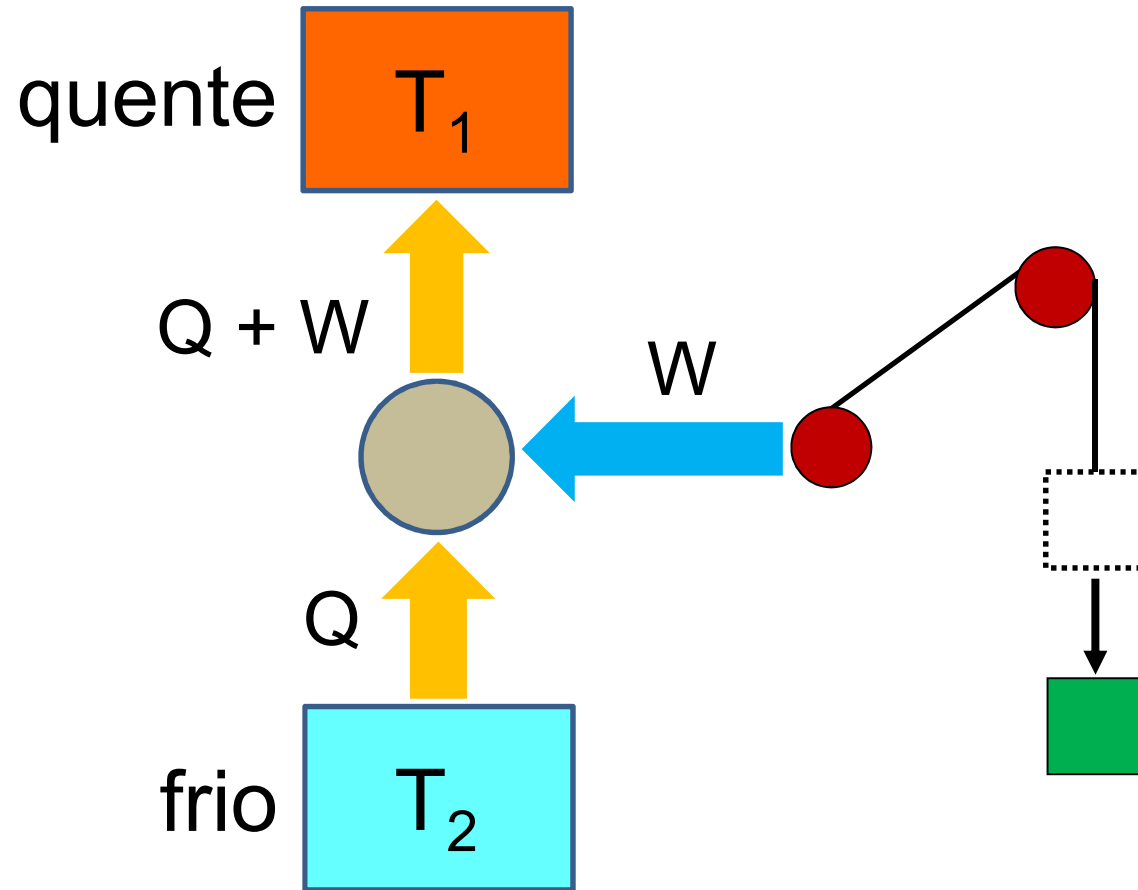
Eficiência

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 T1 e T2

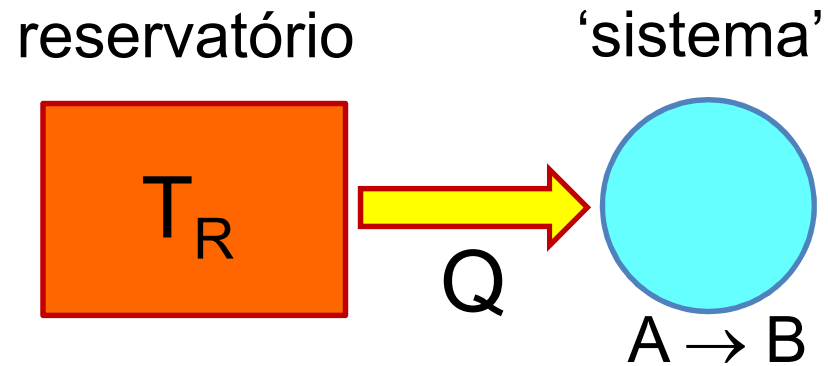


Sadi Carnot
(1796-1832)

O Teorema de Carnot

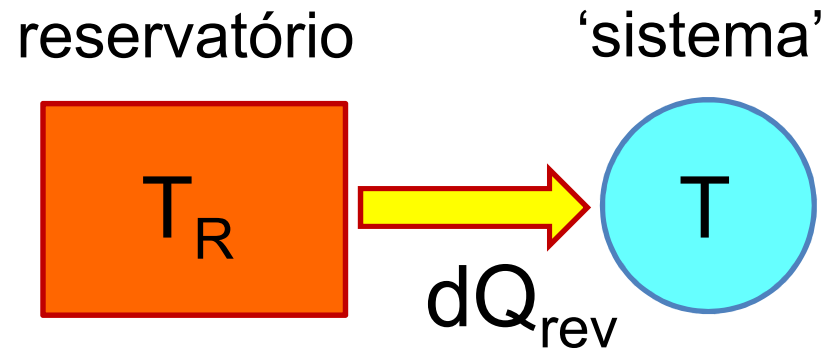
- As máquinas reversíveis são as máquinas mais eficientes operando entre T_1 e T_2 .
- A eficiência das máquinas reversíveis depende apenas de T_1 e T_2

Desigualdade de Clausius



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

Identidade de Clausius



Processo reversível:

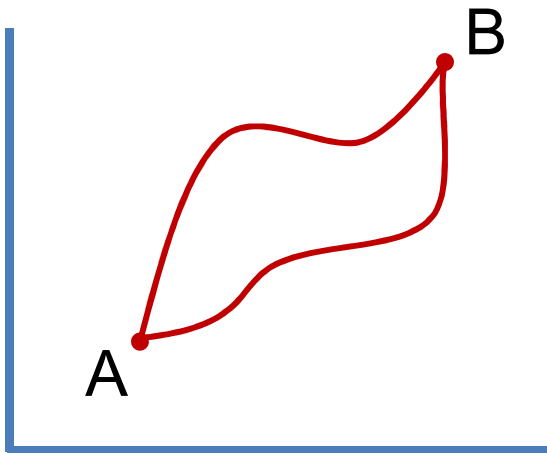
$$dS_{Total} = 0 \Rightarrow T_R = T \Rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

temperatura
do sistema



Identidade de Clausius

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



S é uma função de estado



qualquer caminho de integração
pode ser usado para calcular ΔS

so erhält man die Gleichung:

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

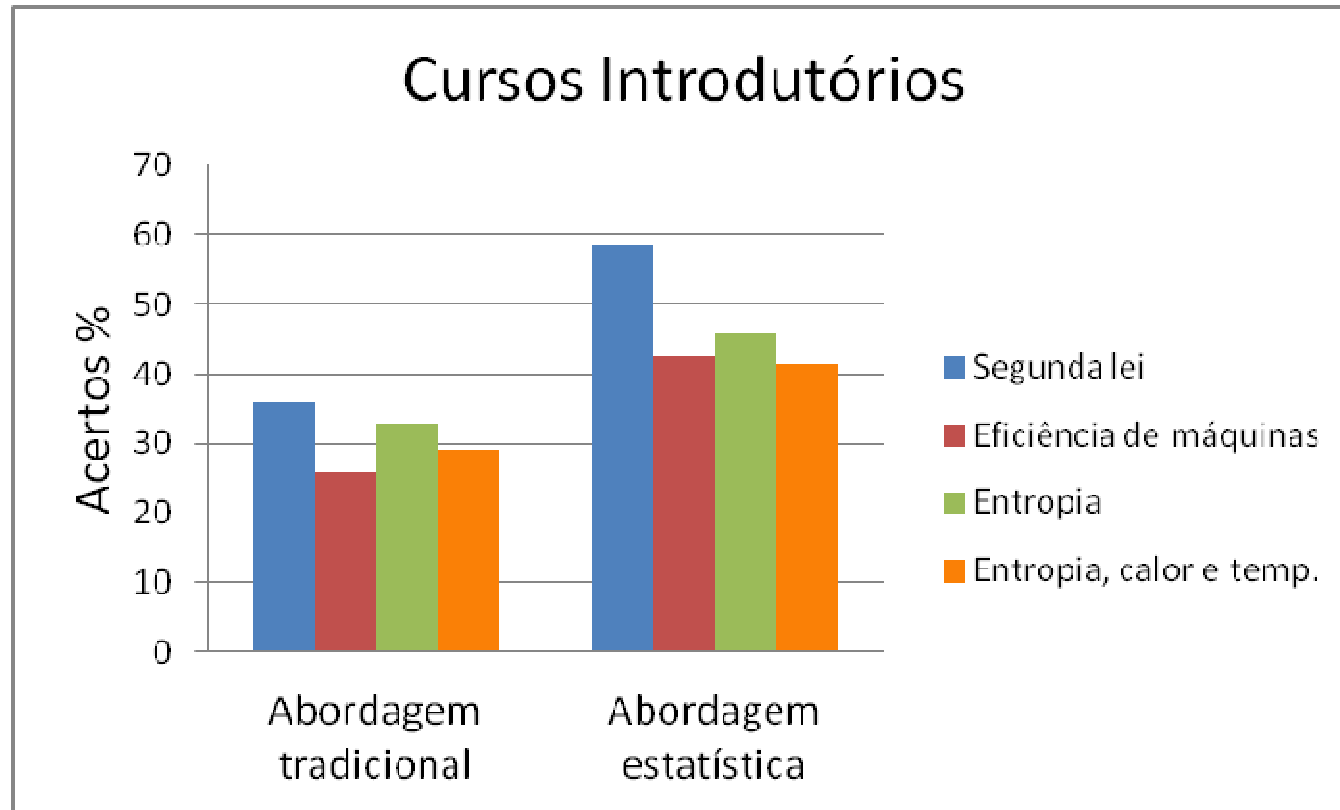
welche, nur etwas anders geordnet, dieselbe ist, wie die unter (60) angeführte zur Bestimmung von S dienende Gleichung.

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 η 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

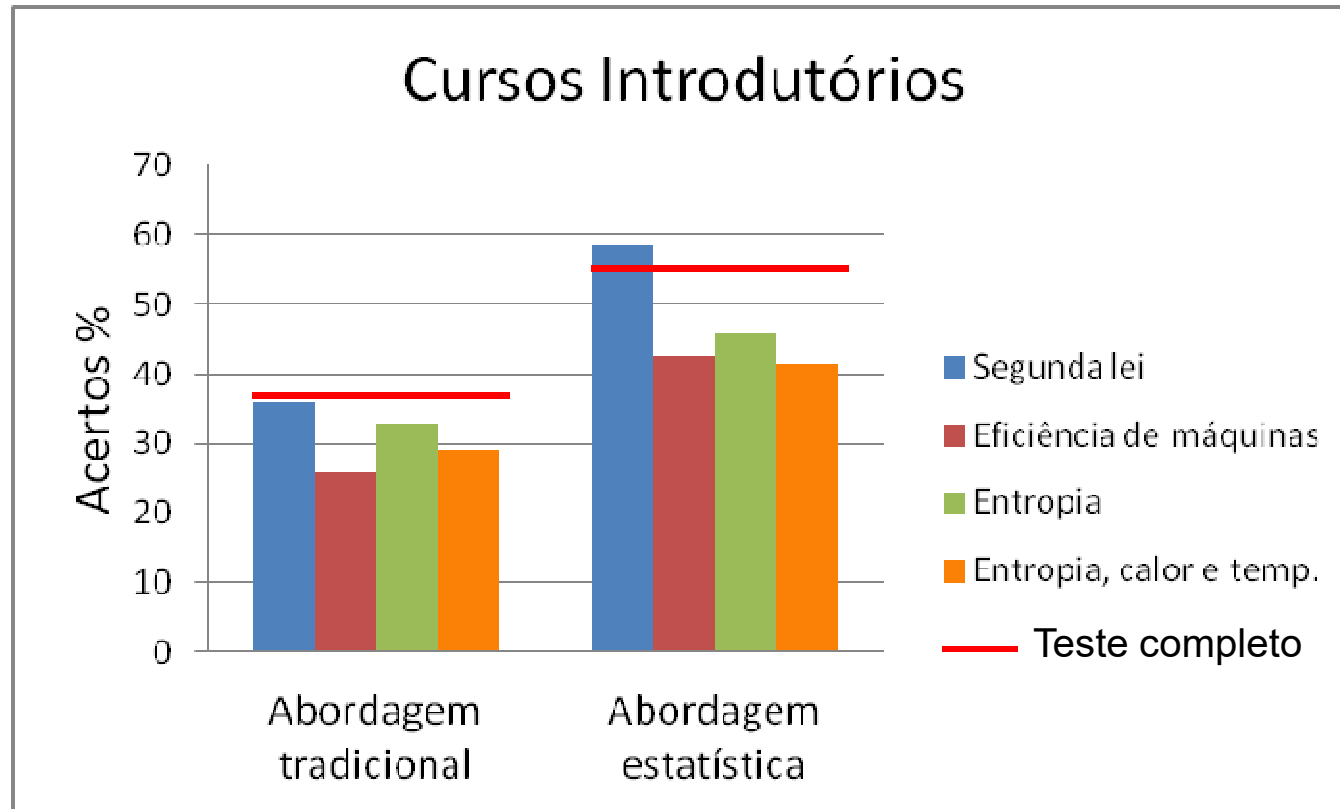
Avaliação da Sequência Didática

Comparação com a abordagem tradicional



- Tradicional: U. Pittsburgh (Brown & Singh)
- Estatística: UFRJ (licenciatura em Física e Química.)

Comparação com a abordagem tradicional



- Tradicional: U. Pittsburgh (Brown & Singh)
- Estatística: UFRJ (licenciatura em Física e Química.)

Comentários finais

- A 2ª lei da termodinâmica e o conceito de entropia são temas cujo ensino e aprendizagem são notoriamente difíceis.
- A definição estatística de entropia pode reduzir essas dificuldades. Na abordagem estatística:
 - O ponto de partida é a seta do tempo, um tema que atrai para os alunos.
 - O conceito de entropia surge logo ao início da discussão da 2ª lei, com uma interpretação intuitiva (contagem).
 - A irreversibilidade tem uma explicação simples.
 - A entropia é reconhecida facilmente como função de estado.

Comentários finais

- A definição termodinâmica de temperatura leva rapidamente aos principais resultados associados à 2ª lei: as formulações de Clausius e Kelvin, o teorema de Carnot, desigualdade de Clausius, etc.
- A abordagem pode ser utilizada no ensino superior básico e, com adaptações, no ensino médio.
- Pode-se fazer muito mais com a abordagem estatística da entropia. Por exemplo:
 - Obter diretamente a distribuição de Boltzmann.
 - Calcular a equação de estado de sistemas simples (gás ideal, por exemplo) por métodos elementares.



“A culpa é da entropia.”