

# Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

MARCOS MOURA  
CARLOS EDUARDO AGUIAR

*MNPEF – UFRJ*



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
Instituto de Física  
Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física  
Mestrado Profissional em Ensino de Física  
Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física



Material instrucional associado à dissertação de mestrado de Marcos Moura, intitulada *Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica*, orientada por Carlos Eduardo Aguiar e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro em fevereiro de 2016.

---

# Sumário

---

<b>Prefácio</b>	<b>iii</b>
<b>1 A Seta do Tempo</b>	<b>1</b>
1.1 Irreversibilidade e a Seta do Tempo . . . . .	1
1.2 Macroestado e Microestado: Jogo de Dados . . . . .	3
1.3 Cara ou Coroa? . . . . .	5
1.4 Multiplicidade . . . . .	6
1.5 A Origem da Irreversibilidade . . . . .	10
1.6 Entropia . . . . .	11
<b>2 Entropia e Temperatura</b>	<b>14</b>
2.1 Entropia, Energia e Temperatura . . . . .	14
2.1.1 O Conceito de Temperatura . . . . .	14
2.1.2 Definição Termodinâmica de Temperatura . . . . .	15
2.1.3 Da Definição ao Conceito de Temperatura . . . . .	17
2.2 Máquinas Térmicas . . . . .	20
2.2.1 A Máquina Perfeita é Possível? . . . . .	20
2.2.2 A Máquina Térmica Possível . . . . .	22
<b>3 Entropia e Pressão</b>	<b>25</b>
3.1 O Conceito de Pressão . . . . .	25
3.2 A Definição Termodinâmica de Pressão . . . . .	26
3.3 Da Definição ao Conceito Pressão . . . . .	27
3.4 Pressão no Gás Ideal . . . . .	28
<b>4 A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica</b>	<b>31</b>
4.1 Desigualdade de Clausius . . . . .	31
4.2 A Identidade Termodinâmica . . . . .	34
<b>5 Equações de Estado</b>	<b>36</b>
5.1 Gás Ideal: Entropia e Energia . . . . .	36

5.2 Borracha Ideal: Entropia e Comprimento . . . . .	39
--	----

---

## Prefácio

---

A segunda lei da termodinâmica é um tema importante na Física e em outras ciências. É um tema com fama de ser de difícil compreensão. A entropia, um conceito fundamental associado à segunda lei da termodinâmica, compartilha a mesma reputação.

A abordagem tradicional da física térmica, em particular da segunda lei da termodinâmica, é essencialmente macroscópica e as dificuldades que os estudantes encontram para compreender a segunda lei a partir desse ponto de vista são reconhecidamente grandes. No ensino superior, essas dificuldades resultaram em propostas alternativas de ensino baseadas no enfoque microscópico e estatístico. No ensino médio, entretanto, não há propostas alternativas abrangentes; a abordagem dominante segue o ponto de vista macroscópico, centrado na análise de máquinas térmicas.

O material apresentado a seguir propõe uma abordagem microscópica para o ensino da segunda lei da termodinâmica, partindo da noção estatística de entropia. Com essa abordagem, a maioria dos resultados da termodinâmica clássica podem ser obtidos sem muita dificuldade: a irreversibilidade da “seta do tempo”, a definição de temperatura absoluta, os enunciados de Clausius e Kelvin para a segunda lei e a eficiência de máquinas térmicas são exemplos explorados neste material e podem ser ensinados em cursos introdutórios de física tanto no nível médio quanto no superior.

A abordagem estatística não produz apenas explicações claras para a segunda lei e seus principais resultados. Ela também permite que equações de estados de sistemas simples como um gás ideal ou uma fita elástica sejam obtidas com relativa facilidade, o que pode ser explorado nos cursos básicos do ensino superior ou em disciplinas das licenciaturas em física. No ensino médio, o tema pode ser estudado opcionalmente, como aprofundamento dos resultados anteriores.

Acreditamos que uma abordagem estatística como a presente nesse material permite explicar fenômenos térmicos a partir de um ponto de vista mais simples para os alunos. É um fato que os estudantes costumam preferir modelos microscópicos para explicar fenômenos térmicos. É importante res-

saltar que a abordagem microscópica não exclui os conceitos macroscópicos ensinados tradicionalmente. Na verdade, o que se espera é uma abordagem unificada, mostrando que pontos de vista macroscópicos e atomísticos são complementares. Afinal, todo sistema macroscópico é constituído por partículas atômicas.

## Organização e Utilização do Material Didático

O material didático, como já mencionamos, segue uma abordagem essencialmente estatística da segunda lei da termodinâmica e do conceito de entropia, semelhante em alguns aspectos às adotadas no ensino superior, mas acessível ao ensino médio. Nessa proposta de ensino, a segunda lei continuará ocupando o lugar usual na sequência de ensino de física térmica, após a lei zero da termodinâmica, escalas termométricas, calor, gases ideais e a primeira lei da termodinâmica. A abordagem da primeira lei pode ser a tradicional, presente nos livros textos de ensino médio, desde que seja introduzida a relação entre energia interna, calor e trabalho.

O material didático é composto por cinco módulos, organizados sequencialmente e divididos de acordo com o grau de aplicabilidade nos ensinos médio e superior. Isso facilita ao professor seguir o material até um ponto adequado ao propósito do curso e interesse dos alunos. A tabela 1 apresenta de forma resumida em que nível de escolaridade cada módulo do material didático pode ser utilizado. Os módulos serão apresentados a seguir.

Módulo	Nível de ensino
I. A Seta do Tempo	Para alunos do ensino médio. Também pode ser utilizado em cursos do ciclo básico universitário e licenciaturas.
II. Entropia e Temperatura	Para alunos do ensino médio. Também pode ser utilizado em cursos do ciclo básico universitário e licenciaturas.
III. Entropia e Pressão	Pode ser utilizado como estudo complementar no ensino médio. Mais apropriado a alunos de curso superior.
IV. Desigualdade de Clausius	Apropriado a alunos de curso superior. Pode ser utilizado como estudo complementar no ensino médio.
V. Equações de Estado	Mais apropriado ao ensino superior.

Tabela 1: Nível de ensino recomendado para utilização dos módulos.

## I. Irreversibilidade e a Seta do Tempo

O ponto inicial da discussão da segunda lei é a questão da *seta do tempo*: os fenômenos a nossa volta têm uma ordem cronológica que não pode ser revertida, embora as leis fundamentais que explicam microscopicamente esses fenômenos não diferenciem o passado do futuro. Na tentativa de entender a origem dessa irreversibilidade, exploramos no módulo os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade. Esses conceitos são utilizados para explicar a origem da seta do tempo e a entropia é introduzida como uma forma conveniente de expressar a multiplicidade. Assim, a segunda lei da termodinâmica é formulada em termos do aumento (ou melhor, não diminuição) da entropia de um sistema isolado. Para abordagem desse tema em sala de aula, sugerimos algumas atividades práticas que ilustram a irreversibilidade em sistemas com muitas partículas e a possível reversibilidade em sistemas de poucas partículas. Essas atividades estão descritas mais à frente.

Este módulo pode ser apresentado sem dificuldade no ensino médio; tanto as ideias quanto a linguagem matemática são acessíveis aos alunos. A discussão da seta do tempo é uma forma de atrair os alunos para o tema da segunda lei da termodinâmica, possivelmente mais interessante que a abordagem baseada em máquinas térmicas.

## II. Entropia e Temperatura

Após a discussão sobre a seta do tempo e a formulação entrópica da segunda lei da termodinâmica, a temperatura absoluta é introduzida a partir da relação entre entropia e a energia interna. Isso permite uma compreensão mais geral do conceito de temperatura. Mostramos que essa definição de temperatura é compatível com nossa experiência cotidiana, verificando que o calor nunca flui espontaneamente de um corpo frio para um quente (enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica). A definição termodinâmica de temperatura também nos permite discutir as máquinas térmicas, juntamente com o enunciado de Kelvin e o limite de Carnot para a eficiência dessas máquinas.

Este módulo também pode ser apresentado no ensino médio. A definição termodinâmica de temperatura complementa a definição termométrica de temperatura, que deve ter sido introduzida no início do estudo de física térmica, mostrando que é possível falar de temperatura de maneira independente da substância termométrica e que esse conceito se aplica mesmo a sistemas que não são constituídos por átomos (radiação, por exemplo). O módulo contém os tópicos usualmente tratados no ensino médio quando se apresenta a segunda lei: máquinas térmicas e os enunciados de Clausius e

Kelvin. Esses tópicos são abordados de uma forma extremamente simples, que se tornou possível pela discussão prévia da relação entre entropia, energia e temperatura.

### III. Entropia e Pressão

Passando de temperatura para pressão, a terceira parte do material discute como o conceito de pressão pode ser expresso a partir da relação entre entropia e volume, num processo análogo ao da definição de temperatura a partir da entropia e energia interna. Mostramos assim que o princípio do aumento da entropia leva à condição de equilíbrio mecânico (equilíbrio de pressões).

Um cálculo simples nos permite encontrar a relação entre entropia e volume para um gás ideal. Com isso, a equação de estado do gás ideal  $pV = NkT$  é facilmente calculada, demonstrando que a pressão nesse tipo de gás é essencialmente um efeito entrópico.

Este módulo é acessível ao ensino médio, embora o nível de dificuldade seja um pouco maior que dos módulos anteriores. Ele deve ser visto como uma extensão do material que o precede, que pode ou não ser aplicada dependendo da avaliação do professor. No ensino superior o material pode ser usado sem problemas. A relação entre entropia e pressão não integra tradicionalmente o currículo do ensino médio, mas permite obter um resultado importante, a equação do gás ideal, e nos mostra que calculando a entropia podemos encontrar equações de estado.

### IV. A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica

No módulo IV, discutimos dois resultados importantes no estudo da termodinâmica, a *desigualdade de Clausius* e a *identidade termodinâmica*. Para demonstrar o primeiro resultado, retomamos o estudo sobre a variação de entropia numa troca de calor entre dois reservatórios térmicos e ampliamos esse estudo para trocas de calor entre outros tipos de sistema. Já a identidade termodinâmica é obtida a partir das definições termodinâmicas de temperatura e pressão. A relação entre a primeira lei da termodinâmica, a identidade termodinâmica e a desigualdade de Clausius também é discutida.

Este módulo deve ser visto como uma extensão dos módulos II e III. Assim como no módulo III, o nível de dificuldade é maior que a do material inicial, podendo ou não ser aplicado ao ensino médio dependendo da avaliação do professor. No ensino superior, o material pode ser utilizado sem problemas.

## V. Equações de Estado de Sistemas Simples

O quinto módulo apresenta cálculos mais elaborados, talvez não acessíveis a alunos do ensino médio, embora aplicáveis em cursos introdutórios de nível superior. A relação entre temperatura e a energia cinética média dos átomos de um gás monoatômico ideal é obtida a partir do cálculo da entropia em função da energia interna. O cálculo é semelhante ao usado para obter a relação entre entropia e volume, porém mais abstrato.

Uma aplicação semelhante à do gás ideal é feita à “borracha ideal”, um modelo simples que descreve muitas das propriedades de uma fita elástica. Um cálculo similar ao do gás ideal permite obter a entropia como função do comprimento da fita  $e$ , com isso, descrever as surpreendentes propriedades termodinâmicas desse sistema.

## Irreversibilidade na Sala de Aula

Os conceitos de microestado e macroestado e a origem da irreversibilidade, temas centrais do Módulo I, podem ser explorados em atividades práticas com os alunos. Um primeiro exemplo é pedir para que cada aluno lance uma moeda para cima e anote o resultado (cara ou coroa). Após verificar o número total de caras e coroas, discute-se a probabilidade de todas as moedas caírem com a cara (ou a coroa) voltada para cima, e como esta probabilidade depende do número de moedas lançadas. Em turmas grandes, um subgrupo dos alunos pode ser considerado para lançar um número pequeno de moedas. Em turmas pequenas, os alunos podem lançar mais de uma moeda no caso de grandes números.

Uma montagem simples que pode substituir ou complementar a primeira atividade está apresentada na referência [1]. Para a prática, o professor deve levar para sala de aula algumas bolinhas de gude (40, por exemplo para cada *kit*) e uma caixa (com uma tampa removível) dotada de uma divisória com uma fenda central que permita a passagem das bolinhas uma a uma, como apresentado na figura 1. Coloca-se uma certa quantidade de bolinhas em uma das metades (esquerda ou direita) da caixa, que em seguida é tampada e agitada. Ao abri-la, conta-se o número de bolinhas em cada um dos lados. Pode-se tampar, agitar e abrir a caixa sucessivas vezes e verificar se o número de bolinhas em um dos lados se torna muito maior que o número de bolinhas do outro lado. Fazendo essa experiência com números diferentes de bolinhas, pode-se discutir a reversibilidade de sistemas pequenos.

Outra proposta prática também de baixo custo e de simples confecção é descrito na referência [2]. Para essa atividade são utilizadas uma garrafa



Figura 1: Material e montagem da caixa para atividade em sala de aula [1].

PET, uma pequena mangueira de borracha transparente e algumas bolinhas de gude de duas cores diferentes (metade delas preta e a outra metade transparente, por exemplo). Para a atividade, fecha-se uma das extremidades da mangueira, introduz-se as bolinhas na mangueira de modo que as bolinhas de mesma cor fiquem juntas e conecta-se a mangueira ao gargalo da garrafa. Com a montagem pronta, agita-se o sistema de modo que todas as bolinhas saiam da mangueira e depois retornem para ela. Estuda-se, então, o número de configurações possíveis e a probabilidade de se obter novamente as bolinhas agrupadas por cores, como foram organizadas inicialmente. Os materiais utilizados e a montagem da garrafa e mangueira estão apresentados da na figura 2.



Figura 2: Material e montagem de experimento com garrafa PET, mangueira e bolinhas de gude [2].

Espera-se com essas atividades que o aluno compreenda melhor a origem da irreversibilidade e a condição de que esse princípio, por estar associado a uma argumentação estatística, é válido somente para sistemas com grande

número de partículas.

## Referências

- [1] C. F. M. Rodrigues, *Irreversibilidade e Degradação da Energia Numa Abordagem para o Ensino Médio*, Dissertação (Mestrado em Ensino de Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2014).
- [2] P. V. S. Souza, P. M. C. Dias, F. M. P. Santos, *Ensinando a natureza estatística da segunda lei da termodinâmica no Ensino Médio*, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 35, n. 2, art. 2502 (2013).

# MÓDULO 1

---

## A Seta do Tempo

---

A origem da segunda lei da termodinâmica esteve relacionada ao estudo das máquinas térmicas. No entanto, essa lei possui aplicação muito mais ampla do que problemas de engenharia. Veremos a seguir como a segunda lei da termodinâmica e uma grandeza chamada entropia estão relacionados à “seta do tempo”, a ideia de que o fluxo do tempo não pode ser revertido.

### 1.1 Irreversibilidade e a Seta do Tempo

A cada dia que passa ficamos um pouco mais velhos. Nunca voltamos ao passado para repetir exatamente um dia que já vivemos. Sabemos que o tempo segue um sentido, ele sempre vai do passado para o futuro. Mas, por que isso ocorre? Quais leis da física explicam essa “propriedade” do tempo? Há alguma explicação para isso?

A figura 1.1 é uma fotografia estroboscópica. Olhando para a imagem, qualquer pessoa pode identificar a sequência cronológica do movimento. Sabemos intuitivamente que o movimento se inicia no trampolim e termina na piscina; é altamente improvável que nessa sequência de imagens a pessoa tenha saído da água e finalizado seu movimento em pé sobre o trampolim.

Muitos fenômenos do nosso dia a dia nos permitem reconhecer facilmente o sentido da passagem do tempo. Esses fenômenos são chamados de *irreversíveis*. Através deles somos capazes de perceber que do presente seguiremos para o futuro e não para o passado. Se não fosse assim, pipoca viraria milho e galinhas virariam pintinhos. O tempo segue um sentido único, do passado para o futuro. Sendo a irreversibilidade um aspecto tão geral do nosso dia a dia, seria de se esperar que existisse uma lei fundamental da física, válida para qualquer tipo de sistema, que explicasse isso. Entretanto, as leis físicas mais fundamentais, aquelas que descrevem as interações entre as partículas



Figura 1.1: Imagem estroboscópica de um salto de trampolim.

e campos que conhecemos, não distinguem passado de futuro.

Tomemos como exemplo o movimento de um planeta em torno de uma estrela, que é bem descrito pelas leis de Newton da mecânica e gravitação universal. Considerando o planeta e a estrela como partículas, não há nenhum sentido privilegiado para a passagem do tempo. Uma foto estroboscópica da órbita do planeta não permitiria identificar o sentido da rotação deste em torno da estrela.

Podemos pensar também na colisão elástica de dois átomos. Se pudéssemos filmar essa colisão e passássemos o filme de trás para frente, ainda assim a cena faria sentido, sem nenhuma estranheza que permitisse identificar a troca. Entretanto, quando um copo de vidro quebra após cair no chão a natureza irreversível desse processo fica evidente, embora ele seja o resultado de colisões atômicas em princípio reversíveis. Mesmo a primeira lei da termodinâmica não ajuda nesse caso. Podemos nos basear no princípio da conservação de energia para afirmar que ao longo da queda o copo perdeu energia potencial gravitacional e ganhou energia cinética até que, no impacto, essa energia cinética foi convertida em energia dos fragmentos e corpos vizinhos. Não há nada na primeira lei que impeça esses processos de ocorrerem no sentido contrário, desde que a energia seja conservada. A lei não contempla a dificuldade de se juntar os cacos de vidro e torná-los novamente copo sobre a pia.

A seta do tempo coloca, portanto, duas questões que devem ser respon-

didadas:

- Por que os fenômenos à nossa volta são irreversíveis?
- Porque essa irreversibilidade não aparece em sistemas “pequenos” (com poucas partículas)?

Para entender melhor essas questões é preciso conhecer os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade, que serão apresentados nas próximas seções.

## 1.2 Macroestado e Microestado: Jogo de Dados

Os conceitos de microestado e macroestado estão relacionados com a diferenciação ou não cada elemento que compõe um sistema. Para compreender de forma mais simples o significado de microestado e macroestado, vamos considerar o lançamento de dois dados de seis lados.

Para um único dado temos seis resultados possíveis e igualmente prováveis, considerando que os dados não são viciados. Somando os resultados dos dois dados, teremos 11 valores possíveis, de 2 a 12. Entretanto, esses valores não são equiprováveis. A figura 1.2 mostra isso; alguns resultados são mais facilmente obtidos do que outros, pois existem mais formas de se chegar a eles. Por exemplo, existem 6 diferentes maneiras da soma resultar em 7 e apenas uma maneira desse resultado ser 12.

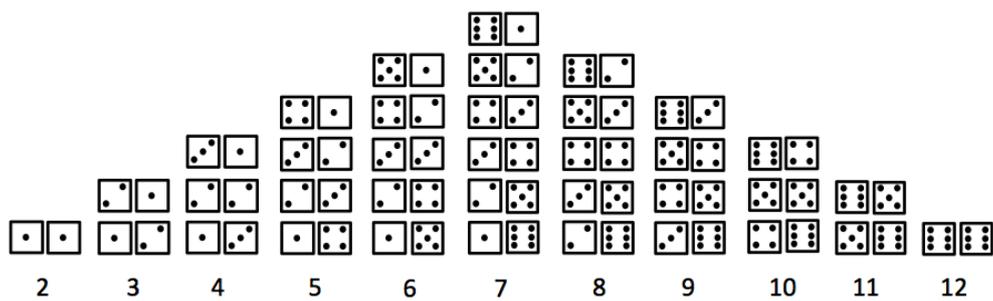


Figura 1.2: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Os pares de dados representam microestados e os números (somadas) são os macroestados.

Temos então 36 ( $6 \times 6$ ) maneiras diferentes dos dois dados caírem, ilustradas pelos pares mostrados na figura 1.2. Cada uma dessas maneiras representa o que chamaremos de um *microestado*, ou seja, a descrição mais detalhada possível do resultado de um lançamento dos dois dados: qual o resultado do primeiro dado e qual o do segundo dado. No jogo de dados normalmente não estamos interessados no resultado individual de cada dado, só precisamos conhecer a soma deles. Nesse caso, o valor da soma especifica o *macroestado* do sistema. Por exemplo, o macroestado correspondente ao valor 10 da soma pode ser obtido com três microestados diferentes: 6 e 4, 5 e 5, e 4 e 6 (veja a coluna 10 na figura 1.2). Note que a descrição do microestado envolve a identificação do primeiro e segundo dados: 6 e 4 é um microestado diferente de 4 e 6.

Uma representação equivalente à da figura 1.2 está mostrada na figura 1.3 (esta representação parece ser a preferida pelos professores de matemática). A figura mostra os 36 microestados possíveis e equiprováveis, etiquetados pelo macroestado correspondente. Vemos novamente que alguns macroestados aparecem mais frequentemente do que outros. Por exemplo, o macroestado correspondente à soma 10 aparece 3 vezes, com já vimos.

+	•	• •	• • •	• • • •	• • • • •	• • • • • •
•	2	3	4	5	6	7
• •	3	4	5	6	7	8
• • •	4	5	6	7	8	9
• • • •	5	6	7	8	9	10
• • • • •	6	7	8	9	10	11
• • • • • •	7	8	9	10	11	12

Figura 1.3: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Cada quadro identifica um microestado, etiquetado pelo macroestado correspondente. As três maneiras diferentes de se obter soma igual a 10 estão destacadas.

Num sistema físico mais típico, como um objeto macroscópico composto por muitas partículas, o microestado especificaria a posição e velocidade de cada partícula individualmente. Já o macroestado seria dado pelo volume, temperatura e outras grandezas macroscópicas necessárias para descrever a situação desse objeto.

### 1.3 Cara ou Coroa?

Microestados e macroestados também aparecem num jogo de cara ou coroa. Se a moeda não é viciada, ao jogá-la teremos iguais probabilidades de obter cara ou coroa (50% de chance para cada um dos resultados, desprezando a possibilidade de a moeda equilibrar-se na posição vertical). Podemos dizer que a moeda é um sistema de dois estados (cara ou coroa) e que eles são igualmente prováveis. Da mesma forma, se utilizarmos uma segunda moeda, esta também terá dois estados equiprováveis (cara ou coroa). Jogando as duas moedas teremos quatro resultados possíveis: cara e cara, cara e coroa, coroa e cara, coroa e coroa. Como esses resultados são igualmente prováveis, teremos uma probabilidade de 25% para cada um deles, como apresentado na tabela 1.1.

Moeda 1	Moeda 2	Probabilidade
Cara	Cara	1/4
Cara	Coroa	1/4
Coroa	Cara	1/4
Coroa	Coroa	1/4

Tabela 1.1: Resultados de cara ou coroa jogado com duas moedas: as quatro configurações são igualmente prováveis.

Os microestados do sistema de duas moedas são as quatro configurações mencionadas acima e mostradas na tabela 1.1. Conhecendo o microestado sabemos qual é a face visível de cada uma das moedas. Mas, vamos supor que não nos interessa ter uma descrição tão detalhada das moedas e que precisamos saber apenas quantas delas deram coroa. Nesse caso, teríamos apenas três resultados possíveis para uma jogada: nenhuma coroa, uma coroa e duas coroas. Esses são os nossos macroestados, e eles não seriam equiprováveis. A probabilidade de obter duas coroas é 25%, pois a esse macroestado só corresponde um microestado dos quatro possíveis. Pelo mesmo raciocínio, a probabilidade do resultado ser nenhuma coroa (ou seja, duas caras) também é 25%. Já a probabilidade de encontrar apenas uma coroa é 50%, pois a esse macroestado correspondem dois microestados (cara e coroa, coroa e cara). A tabela 1.2 mostra os macroestados e suas respectivas probabilidades.

Macroestado	Probabilidade
Nenhuma coroa	$1/4$
Uma coroa	$1/4 + 1/4 = 1/2$
Duas coroas	$1/4$

Tabela 1.2: Resultados de cara ou coroa com duas moedas, num jogo em que apenas o número de coroas é relevante. As probabilidades dos resultados (os macroestados) não são iguais.

## 1.4 Multiplicidade

Quando discutimos o jogo de dados, vimos que é mais provável encontrar a soma igual a 7 do que 12. A explicação para isso foi a de que existem seis maneiras diferentes de se obter a soma 7 e apenas uma forma de se chegar a 12. Encontramos algo semelhante no jogo de cara e coroa com duas moedas. É mais provável encontrar uma coroa do que nenhuma porque existem duas maneiras de se chegar ao primeiro resultado e apenas uma de se obter o segundo. Nos dois exemplos é fácil perceber que probabilidade de se encontrar um determinado macroestado é proporcional ao número de microestados que podem ser associados a esse macroestado. A esse número de microestados chamamos de *multiplicidade* do macroestado. Representaremos a multiplicidade pela letra grega  $\Omega$ .

Falar em duas moedas, ou dois dados, para introduzir as ideias de microestado, macroestado e multiplicidade pode ser conveniente, mas esses não são sistemas físicos muito interessantes. Entretanto, eles fornecem uma base para a discussão de sistemas mais importantes do ponto de vista termodinâmico.

Dando um passo nesse sentido vamos estudar um modelo simplificado de gás ideal. Vamos considerar um sistema de partículas de dimensões desprezíveis no interior de um recipiente que tem dois lados, “esquerdo” e “direito”, de igual volume. A probabilidade de uma das partículas ser encontrada na metade da direita desse recipiente é igual à probabilidade dela ser encontrada no lado esquerdo. No modelo que discutiremos cada partícula tem apenas duas “posições”: esquerda ou direita. Iremos ignorar por enquanto a variação contínua das posições e as velocidades que deveriam ser consideradas em uma descrição mais realista. Nessa análise cada partícula se comporta como se fosse uma moeda; em vez de cara ou coroa temos esquerda ou direita.

Da mesma forma que nos exemplos anteriores, um microestado desse gás é determinado pela especificação do lado do recipiente em que se encontra cada partícula, ou seja, pela descrição mais detalhada possível (dentro do modelo)

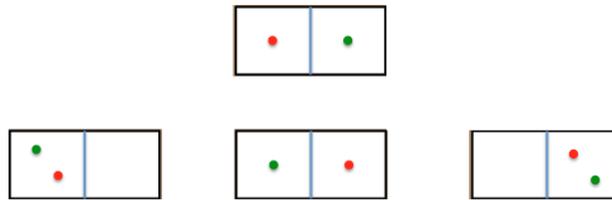
da configuração do sistema. Já o macroestado será dado pelo número de partículas que está de cada lado, uma descrição menos detalhada do que a de um microestado porém mais útil do ponto de vista macroscópico.

Por exemplo, em um recipiente com apenas uma partícula há dois microestados igualmente prováveis: partícula do lado esquerdo ou partícula do lado direito. A figura 1.4 ilustra essas configurações. Note que não há uma barreira física entre os dois lados do recipiente; na figura, a linha divisória marca apenas a fronteira entre as duas metades. Nesse caso (não muito interessante do ponto de vista termodinâmico), os macroestados coincidem com os microestados e portanto também são equiprováveis.



Figura 1.4: Microestados de uma única partícula num recipiente. Nesse caso os macroestados (se insistirmos em falar neles) coincidem com os microestados.

**Microestados:**



**Macroestados:**

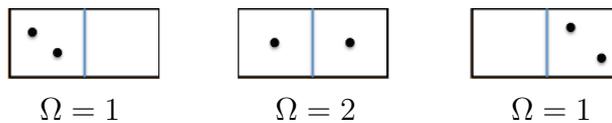


Figura 1.5: Microestados e macroestados de um sistema de duas partículas. As multiplicidades  $\Omega$  dos macroestados estão indicadas.

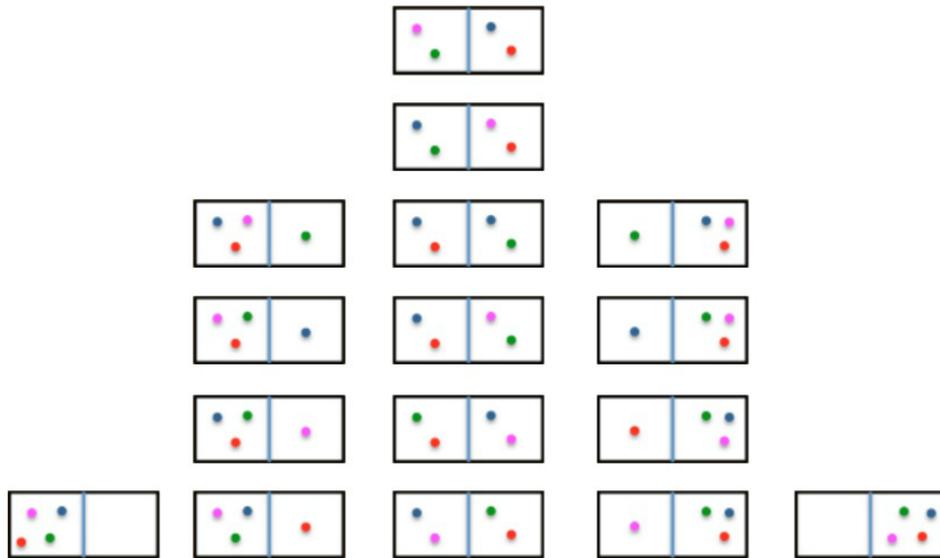
Com duas partículas, temos uma situação um pouco mais interessante que a anterior. Como no caso das duas moedas, temos quatro microestados igualmente prováveis e três macroestados que ocorrem com diferentes probabilidades. As configurações correspondentes a esses microestados e macroestados estão mostradas na figura 1.5. Acima de cada macroestado estão os

microestados associados a ele. A figura 1.5 também mostra as multiplicidades dos macroestados, facilmente encontradas contando as “caixinhas” sobre o cada um desses estados.

A multiplicidade do macroestado com uma partícula de cada lado é  $\Omega = 2$ , enquanto a dos macroestados com as duas partículas do mesmo lado é  $\Omega = 1$ . Por essa razão, nesse caso é duas vezes mais provável encontrar as partículas uniformemente distribuídas do que concentradas em um determinado lado.

No caso de quatro partículas, os microestados, macroestados e multiplicidades estão mostrados na figura 1.6. A situação é semelhante à encontrada com duas partículas, com uma diferença importante: agora a multiplicidade do macroestado em que as partículas estão uniformemente distribuídas é seis vezes maior (não apenas duas vezes maior) que a do macroestado com todas as partículas de um certo lado.

**Microestados:**



**Macroestados:**

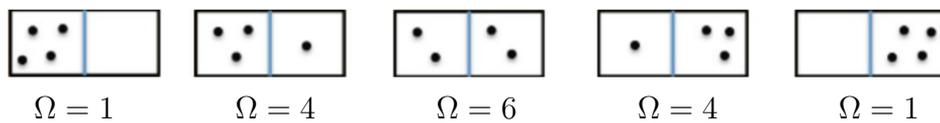


Figura 1.6: Microestados, macroestados e multiplicidades para um sistema de quatro partículas.

Vimos nesses exemplos que a multiplicidade depende do número total de

partículas e de quantas estão em cada parte do recipiente. A multiplicidade nada mais é que o número de maneiras diferentes de escolher  $n$  partículas (as que ficarão do lado esquerdo) de um total de  $N$  partículas, ou seja, é a combinação de  $N$  elementos agrupados  $n$  a  $n$ ,  $C(N,n) = N!/[n!(N-n)!]$ . Portanto, a multiplicidade de um macroestado de um sistema de  $N$  partículas em que  $n$  estão num dos lados (como mostrado na figura 1.7) é dada por

$$\Omega(N,n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.1)$$



Figura 1.7:  $N$  partículas, das quais  $n$  ocupam o lado esquerdo do recipiente e  $N - n$  o lado direito.

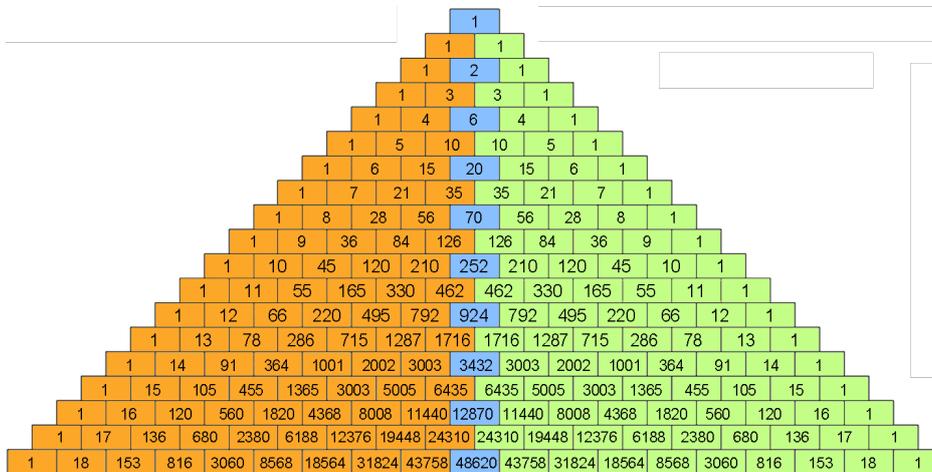


Figura 1.8: Triângulo de Pascal

Uma forma simples de se calcular as multiplicidades dadas pela equação (1.1) é construindo o triângulo de Pascal. Um triângulo de Pascal com  $N$  indo de 1 a 18 está mostrado na figura 1.8 (o número  $n$  varia ao longo de uma das linhas e  $N$  aumenta do topo para a base do triângulo). Analisando o triângulo linha a linha vemos que, à medida que  $N$  aumenta, a multiplicidade

dos macroestados em que as partículas estão uniformemente distribuídas pelo recipiente ( $n \approx N/2$  torna-se muitíssimo maior que a multiplicidade dos macroestados em que as partículas concentram-se em um dos lados ( $n \approx 0$  ou  $n \approx N$ ). Por exemplo, para  $N = 18$ , a última linha mostrada na figura 1.8, a multiplicidade do macroestado com  $n = N/2$  é  $\Omega = 48.620$ , quase 50 mil vezes maior que a multiplicidade do macroestado correspondente a  $n = 0$ . Se somarmos a esse número a multiplicidade dos estados com  $n = N/2 \pm 1$  e  $n = N/2 \pm 2$  encontraremos cerca de 200 mil microestados. O número total de microestados de um sistema de  $N$  partículas é  $2^N$ , o que dá cerca de 260 mil. Portanto, para  $N = 18$  os macroestados próximos à distribuição uniforme de partículas correspondem à grande maioria dos microestados acessíveis ao sistema.

É importante notar que  $N = 18$  não é um número grande, pelo menos se comparado ao número de moléculas encontradas em uma quantidade típica de gás, que é da ordem de  $10^{23}$ . O triângulo de Pascal não é uma grande ajuda em casos dessa magnitude, mas é possível mostrar que para esses números a imensa maioria (na verdade, a quase totalidade) dos microestados acessíveis correspondem à uma distribuição praticamente homogênea de partículas pelo recipiente.

## 1.5 A Origem da Irreversibilidade

O estudo sobre microestados, macroestados e multiplicidade nos permite agora compreender a origem da seta do tempo. Um exemplo tradicional de processo irreversível é a chamada expansão livre de um gás. Imaginemos um recipiente dividido em duas partes iguais por uma parede. Um gás ocupa uma dessas partes e a outra está vazia. Se a divisória entre os dois lados for removida, todos sabemos que o gás fluirá para a metade vazia até ocupar uniformemente todo o recipiente, atingindo o que chamamos de estado de *equilíbrio*. Esse é um exemplo padrão de irreversibilidade porque, afinal, ninguém diria que o gás pode voltar espontaneamente a ocupar uma metade do recipiente deixando um vácuo na outra.

Para entender a causa dessa irreversibilidade, vamos retornar ao modelo simples de gás da seção anterior. O estado inicial do sistema, no momento da retirada da parede, corresponde a todas as partículas em um dos lados do recipiente. A multiplicidade dessa macroestado é  $\Omega = 1$ , como vimos nos exemplos que discutimos. Já o estado de equilíbrio, que corresponde a macroestados com distribuição homogênea de partículas, tem multiplicidade imensamente maior ( $\Omega \gg 1$ ). A irreversibilidade surge porque é muito mais fácil ir de um macroestado de baixa multiplicidade (e portanto pouco

provável) para um de alta multiplicidade (muito provável) do que realizar espontaneamente o caminho inverso. Se o número de partículas for muito grande, ou seja, se o sistema for macroscópico, será praticamente obrigatório ir para o estado de equilíbrio e praticamente impossível sair dele. A figura 1.9 ilustra essa relação entre a seta do tempo e o aumento da multiplicidade em sistemas macroscópicos. É importante notar que nossa explicação mostra que a seta do tempo é um efeito estatístico, causado pelo fato de vivermos num mundo com muitas partículas. Num mundo microscópico, com poucas partículas, é possível e comum encontrarmos processos reversíveis.



Figura 1.9: Expansão livre de um gás. Em um sistema com muitas partículas, é muitíssimo provável (obrigatório) a evolução de baixa multiplicidade para alta multiplicidade e pouquíssimo provável (impossível) uma evolução de alta multiplicidade para baixa multiplicidade. A seta do tempo está indicada na figura.

Desse ponto de vista estatístico, o estado de equilíbrio corresponderá ao macroestado de maior multiplicidade do sistema. Chegamos com isso a um enunciado da segunda lei da termodinâmica: *a multiplicidade de um sistema isolado nunca diminui*. Nas palavras de Ludwig Boltzmann, o responsável pela solução estatística da questão da seta do tempo:

“Na maioria dos casos o estado inicial será um estado muito improvável. A partir dele o sistema evolui rapidamente para estados mais prováveis até finalmente atingir o estado mais provável, isto é, o estado de equilíbrio térmico. [...] O sistema de partículas sempre evolui de um estado improvável para um estado provável.”

## 1.6 Entropia

Uma característica da multiplicidade é que para um sistema composto por dois subsistemas (1 e 2) de multiplicidades  $\Omega_1$  e  $\Omega_2$ , a multiplicidade é determinada pelo produto  $\Omega_1 \times \Omega_2$ . Ou seja, a multiplicidade não é uma grandeza

aditiva. Esse “problema” é resolvido pela introdução de uma nova grandeza, a *entropia*, representada pela letra  $S$  e definida como

$$S = k \ln \Omega, \tag{1.2}$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann, introduzida nessa definição por razões históricas ( $k \approx 1,38 \times 10^{-23}$  J/K).

O logaritmo torna a entropia uma grandeza aditiva (ou extensiva, como se diz na termodinâmica). Para um sistema composto por dois subsistemas de entropias  $S_1 = k \ln \Omega_1$  e  $S_2 = k \ln \Omega_2$  (figura 1.10), a entropia total é a soma das entropias de cada parte:

$$\begin{aligned} S_{Total} &= k \ln \Omega_{Total} \\ &= k \ln(\Omega_1 \times \Omega_2) \\ &= k(\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) \\ &= S_1 + S_2 \end{aligned}$$

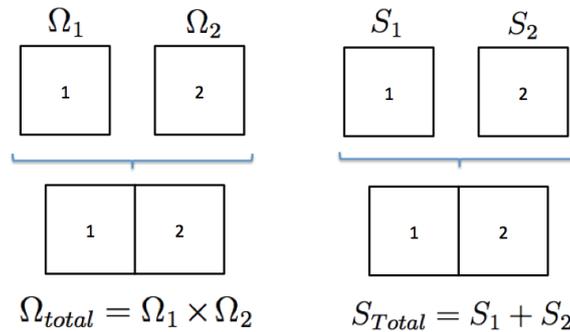


Figura 1.10: A multiplicidade e entropia de um sistema composto. A entropia é uma grandeza aditiva (extensiva), ao contrário da multiplicidade.

Além dessa propriedade, é importante ressaltar que a entropia é sempre positiva, já que  $\Omega \geq 1$ . Ela também é uma função crescente da multiplicidade, ou seja, se a multiplicidade nunca é reduzida num sistema isolado, o mesmo ocorre para entropia. Isso nos leva a reescrever a segunda lei da termodinâmica da seguinte forma:

*A entropia de um sistema isolado nunca diminui.*

Esta é uma das formulações canônicas da segunda lei da termodinâmica. Nenhuma outra lei física define um sentido para a passagem do tempo como a segunda lei. Como vimos, as leis microscópicas da física não distinguem passado de futuro. Dizer que a entropia de um sistema isolado nunca diminui significa afirmar que ela aumenta ou permanece constante. Se a entropia aumentar durante o processo, este não pode ser revertido, pois isso violaria a segunda lei. Processos desse tipo são ditos *irreversíveis*, caracterizados por  $\Delta S > 0$ . Se a entropia permanecer constante no processo ( $\Delta S = 0$ ), esse pode ser revertido sem violar a segunda lei. Muito naturalmente, processos como esse são ditos *reversíveis*.

## MÓDULO 2

---

### Entropia e Temperatura

---

#### 2.1 Entropia, Energia e Temperatura

Já vimos como a noção de entropia (ou multiplicidade) levou à explicação da seta do tempo e à segunda lei da termodinâmica. Discutiremos agora o que acontece quando combinamos os conceitos de energia e entropia. Veremos que isso leva a uma compreensão mais profunda do que seja temperatura e a uma nova formulação da segunda lei.

##### 2.1.1 O Conceito de Temperatura

Temperatura é um dos conceitos mais fundamentais da termodinâmica e também um dos mais difíceis de compreender e definir. Usualmente, chamamos de temperatura *a quantidade que informa quão quente ou frio é um objeto em relação a algum padrão*. Essa descrição, embora correta, não é muito precisa (o que é “algum padrão?”). Uma formulação mais cuidadosa é a definição termométrica: *temperatura é aquilo que se mede com um termômetro*. Essa definição obviamente não favorece a compreensão do conceito de temperatura, na medida em que depende de uma escolha mais ou menos arbitrária do que seja um termômetro.

A temperatura também é associada à propriedade fundamental dos sistemas termodinâmicos de atingirem o equilíbrio após contato térmico. Temperatura é a *“coisa” que é igual quando dois objetos estão em equilíbrio*. Nesse contexto, contato (térmico) significa que os objetos podem trocar energia espontaneamente na forma de calor e a temperatura é a grandeza que se torna igual para os objetos quando o equilíbrio é estabelecido, ou seja, quando não há mais troca de calor. Isso leva a uma caracterização da temperatura como uma medida da tendência de um objeto dar espontaneamente energia

ao entorno. Para dois corpos em contato térmico, *o calor tende a fluir espontaneamente do corpo que possui a maior temperatura para o corpo de menor temperatura.*

A caracterização da temperatura a partir do equilíbrio térmico está na base da noção de termômetro, mas não ajuda a escolher uma substância ou escala termométrica, ou seja, não resolve a ambiguidade inerente à definição operacional.

Outra maneira usual de compreender o conceito de temperatura é associá-lo ao grau de agitação das partículas de um corpo. Contudo, essa relação entre temperatura e agitação térmica não é a mesma para diferentes tipos de sistema. Outro problema dessa associação é que existem sistemas termodinâmicos que não são formados por átomos, mas mesmo assim podem possuir temperatura, como a radiação eletromagnética.

Na próxima seção discutiremos uma definição mais abrangente e menos ambígua de temperatura, que engloba as características apresentadas acima e que nos permite explorar as consequências da segunda lei com grande facilidade.

### 2.1.2 Definição Termodinâmica de Temperatura

A entropia de um sistema termodinâmico é definida a partir do conceito de multiplicidade, ou seja, quantos microestados estão associados a um determinado estado macroscópico. Esse estado é caracterizado por quantidades igualmente macroscópicas como o volume  $V$ , o número de partículas  $N$  e a energia interna  $U$ . Como diferentes macroestados têm diferentes multiplicidades, a entropia deve ser uma função dessas variáveis,  $S = S(U, V, N)$ . Vamos supor, por hora, que o volume e o número de partículas estão fixos, de modo que podemos pensar na entropia como função apenas da energia interna,  $S = S(U)$ . Uma relação típica entre a entropia e a energia está ilustrada no gráfico da figura 2.1.

A definição termodinâmica de temperatura ( $T$ ) é

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U} \quad (2.1)$$

onde  $\Delta U$  é uma pequena variação da energia interna e  $\Delta S$  a correspondente mudança na entropia. Essas variações estão mostradas na figura 2.1. Essa definição é equivalente a dizer que

$$T = \frac{\Delta U}{\Delta S}, \quad (2.2)$$

embora essa forma seja menos usada pois é mais comum trabalharmos com a função  $S(U)$  do que com sua inversa.

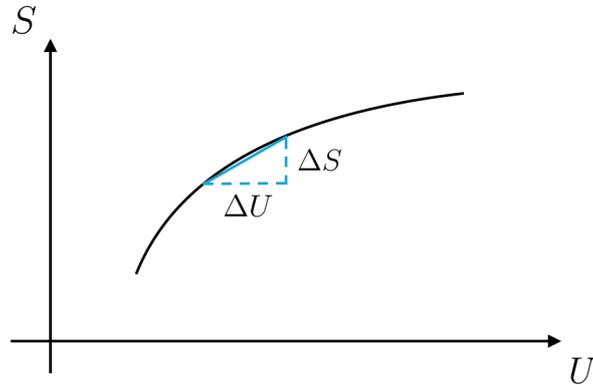


Figura 2.1: Gráfico típico da entropia ( $S$ ) em função da energia interna ( $U$ ) de um sistema termodinâmico. A temperatura  $T$  é dada pela inclinação da curva:  $1/T = \Delta S/\Delta U$ .

Uma aplicação importante desses conceitos pode ser realizada no caso dos sistemas conhecidos como *reservatórios térmicos*. Estes são definidos como sistemas tão grandes que podem perder ou ganhar calor sem alteração de sua temperatura e de variáveis termodinâmicas como volume e número de partículas. Um reservatório térmico só interage termicamente com outros sistemas. Trocas de energia com um reservatório envolvem apenas transferências de calor, sem realização de trabalho. Se o trabalho  $W$  é nulo, a primeira lei da termodinâmica nos permite afirmar que a variação da energia deve-se somente à troca de calor  $Q$ :

$$\Delta U = Q - W,$$

$$W = 0 \implies \Delta U = Q.$$

Então, a variação da entropia em um reservatório térmico pode ser escrita como

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (2.3)$$

Deve-se notar que, como a temperatura do reservatório é constante, a expressão (2.3) pode ser utilizada para qualquer valor de  $Q$ , não apenas para pequenas trocas de calor.

A definição termodinâmica nos permite caracterizar altas e baixas temperaturas da seguinte maneira. Para uma mesma variação de energia, teremos:

- pequenas variações de entropia em altas temperaturas;
- grandes variações de entropia em baixas temperaturas.

Como veremos, essa caracterização facilita muito a aplicação da segunda lei a uma variedade de sistemas.

### 2.1.3 Da Definição ao Conceito de Temperatura

Apresentamos a definição termodinâmica de temperatura com o argumento que esta seria mais abrangente que as definições usuais como “a coisa que é igual quando dois objetos estão em equilíbrio térmico” ou “a grandeza que indica a tendência de um corpo dar espontaneamente energia a outro”. Entretanto, essas propriedades são importantes e representam conceitualmente a temperatura. Nesta seção, queremos mostrar que a definição termodinâmica leva naturalmente a essas características. Mais precisamente, queremos usar a definição termodinâmica para mostrar que as temperaturas de dois corpos são iguais no equilíbrio térmico e que, quando há contato térmico entre dois corpos com temperaturas diferentes, o calor é transferido do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. Um produto da discussão nesta seção será o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica.

Começaremos pela questão do fluxo de calor. Vamos considerar um sistema isolado composto por dois objetos (1 e 2) em contato térmico. Por simplicidade vamos supor também que esses objetos são reservatórios térmicos, que a temperatura de 1 é maior que a de 2 ( $T_1 > T_2$ ) e que uma quantidade positiva de calor  $Q$  passa de 1 para 2. Vimos ao final da seção 2.1.2 que, como a temperatura do objeto 1 é “alta”, a perda de uma energia  $Q$  gera uma “pequena” diminuição na entropia. Por outro lado, o ganho dessa energia  $Q$  pelo corpo 2, de temperatura “baixa”, gera uma “grande” variação na entropia. Assim, a entropia total do sistema aumenta e esse processo está de acordo com a segunda lei da termodinâmica. A figura 2.2 descreve esse processo.

Reproduzindo esse argumento matematicamente, teríamos que a variação da entropia do objeto 1 seria

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

onde o sinal de menos, que indica que a entropia diminuiu, vem do fato desse corpo perder energia ( $\Delta U_1 = -Q$ ). Da mesma forma, a entropia do corpo 2 varia de

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}.$$

Essa variação é positiva pois o corpo ganha energia ( $\Delta U_2 = Q$ ). Como  $T_1 > T_2$ ,

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

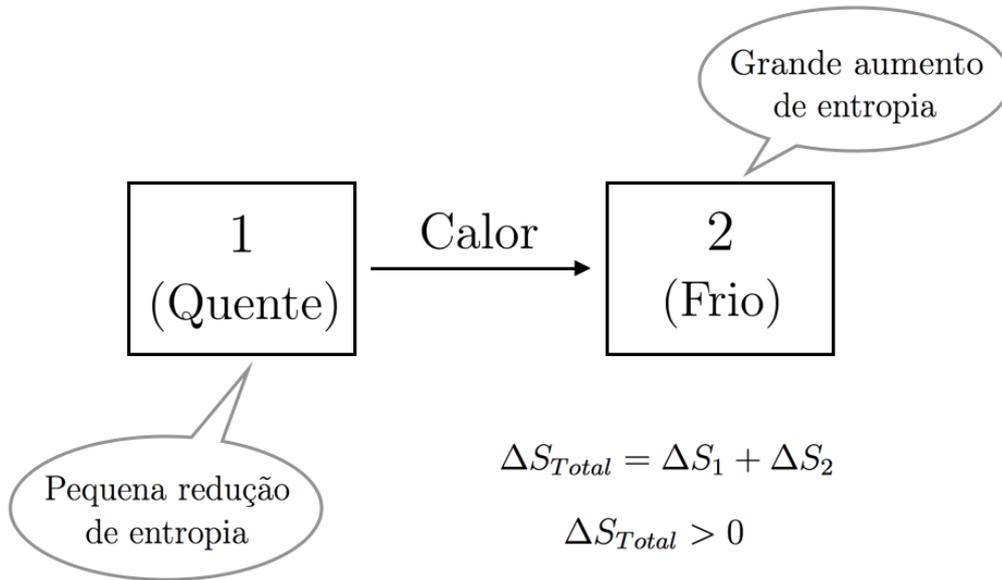


Figura 2.2: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A entropia total do sistema aumenta quando o calor flui de um corpo quente para um corpo frio.

Devido a essa desigualdade, a variação da entropia do sistema total, dada por

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}$$

será positiva:

$$\Delta S_{Total} > 0.$$

Assim, vemos que nossa definição de temperatura é consistente com o fato de que o calor flui do quente para o frio.

Consideremos agora o caso oposto, em que o corpo 2 perde uma quantidade de calor positiva  $Q$  para o corpo 1, como mostrado na figura 2.3. Como o corpo 2 é “frio”, sua entropia diminui muito. Já a entropia do corpo 1 aumenta pouco, pois este é “quente”. Assim, a entropia total diminuiria se calor passasse espontaneamente de um corpo frio para um quente. Portanto, esse processo é impossível.

Matematicamente, teremos

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= Q, \\ \Delta U_2 &= -Q, \end{aligned}$$

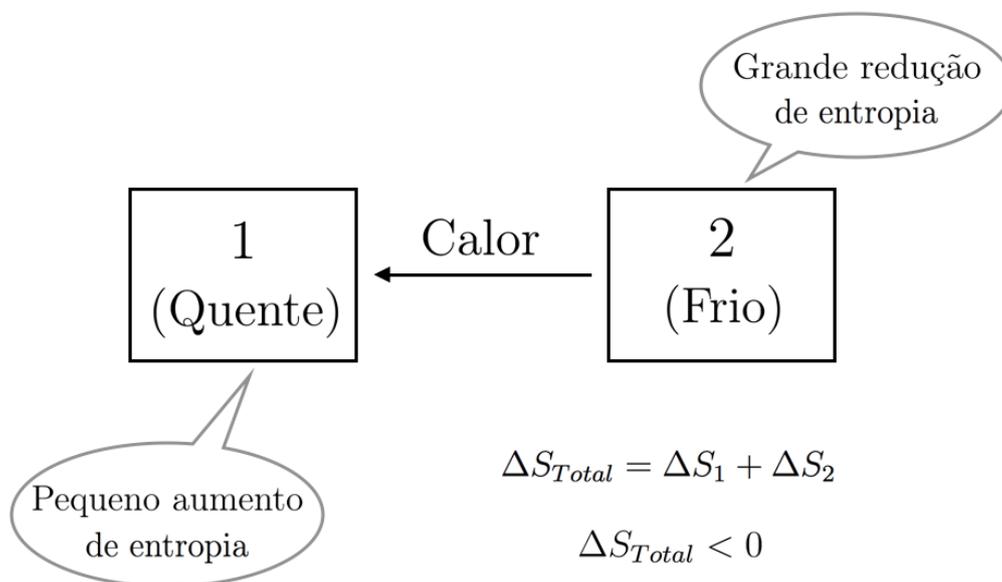


Figura 2.3: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A transferência espontânea de calor de um corpo frio para um corpo quente viola a segunda lei da termodinâmica.

de forma que

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1},$$

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}.$$

Como ainda temos que  $T_1 > T_2$ , mantém-se a desigualdade

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

Dessa forma a variação da entropia do sistema total será

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2}$$

que é negativa,

$$\Delta S_{Total} < 0,$$

um resultado incompatível com a segunda lei da termodinâmica, como já vimos acima, pois a entropia de um sistema isolado não pode diminuir. Logo, calor não passa espontaneamente de um corpo frio para um quente.

A conclusão acima é, essencialmente, o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica:

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

Embora este enunciado tenha sido formulado empiricamente, vimos que ele tem uma demonstração simples a partir da formulação entrópica da segunda lei e da definição termodinâmica de temperatura.

Outro aspecto que a definição termodinâmica de temperatura deve contemplar é a condição de equilíbrio térmico. Vamos considerar novamente um sistema isolado formado por dois objetos, 1 e 2, de volumes constantes e em contato térmico. Já vimos que, se  $T_1 > T_2$ , calor fluirá espontaneamente de 1 para 2, aumentando a entropia do sistema total. Da mesma forma, se se  $T_2 > T_1$ , calor fluirá espontaneamente de 2 para 1 e a entropia também aumentará. Portanto, só haverá uma situação sem troca de calor, ou seja, de equilíbrio, aquela em que  $T_1 = T_2$ . Assim, dois corpos estarão em equilíbrio térmico se e somente se estiverem à mesma temperatura.

## 2.2 Máquinas Térmicas

Uma máquina térmica utiliza o calor fornecido por uma fonte térmica quente para realizar trabalho. Como toda boa máquina ela deve operar em ciclos, que podem ser repetidos indefinidamente. Após cada um desses ciclos a máquina retorna ao seu estado (macroscópico) inicial. O estudo da eficiência dessas máquinas é um tema obviamente importante que, historicamente, está na origem da segunda lei da termodinâmica. Veremos como o conceito estatístico de entropia e a definição termodinâmica de temperatura facilitam a compreensão do funcionamento das máquinas térmicas. Um produto dessa discussão será mais um enunciado da segunda lei, proposto por Kelvin.

### 2.2.1 A Máquina Perfeita é Possível?

A primeira pergunta que poderíamos fazer sobre máquinas térmicas é se é possível construir uma máquina “perfeita”, que opere sem desperdício transformando todo o calor que recebe da fonte quente ao longo de um ciclo em trabalho. Na figura 2.4 temos a representação de uma dessas máquinas perfeitas. Nesse exemplo, o calor absorvido pela máquina é integralmente utilizado para suspender uma carga. Em outras palavras, o trabalho realizado pelo motor aumenta a energia potencial da massa erguida.

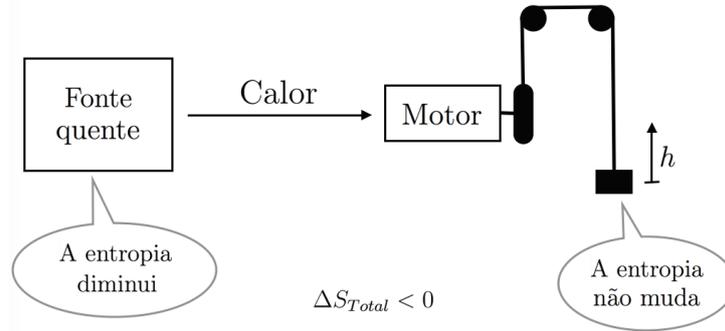


Figura 2.4: A máquina térmica “perfeita”. A fonte quente está à temperatura  $T_{\text{quente}}$  e cede calor a um motor responsável por erguer uma massa, sob ação de gravidade, até uma altura  $h$ . Esse motor viola a segunda lei da termodinâmica.

O rendimento (ou eficiência)  $\eta$  de uma máquina térmica é definido pela razão entre o trabalho realizado  $W$  e o calor positivo  $Q_{\text{quente}}$  recebido da fonte quente pelo motor:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}}. \quad (2.4)$$

Na máquina perfeita da figura 2.4, o rendimento é  $\eta = 1$ , já que  $W = Q_{\text{quente}}$ . Isso significa que 100% da energia “paga” (o calor  $Q_{\text{quente}}$  retirado da fonte) é utilizada para realizar o trabalho  $W$  desejado – nada é desperdiçado.

Para saber se é possível construir essa máquina vamos analisar o que acontece com a entropia. Sabemos que  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$  para um sistema isolado. Não deve ser diferente para o sistema formado pela fonte quente, o motor e a massa a ser levantada. A fonte quente é, por hipótese, um reservatório térmico, e, portanto, a variação da entropia  $S_{\text{quente}}$  da fonte quente, após um ciclo do motor é

$$\Delta S_{\text{quente}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

onde  $T_{\text{quente}}$  é a temperatura da fonte.

A variação da entropia  $S_{\text{motor}}$  do motor é nula após um ciclo, pois os estados inicial e final do motor são os mesmos:

$$\Delta S_{\text{motor}} = 0.$$

Para a massa que está sendo erguida, a mudança de altura não altera sua entropia  $S_{\text{massa}}$ . Afinal, se a forma e a temperatura do corpo são mantidas,

o número de maneiras de as partículas que o compõe se organizarem (a multiplicidade do macroestado do corpo) não se altera devido à mudança de altura. Se a multiplicidade é constante, não há variação de entropia e

$$\Delta S_{\text{massa}} = 0.$$

Então, para a entropia total do sistema teríamos

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{quente}} + \Delta S_{\text{motor}} + \Delta S_{\text{massa}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

ou seja,

$$\Delta S_{\text{total}} < 0,$$

o que viola a segunda lei da termodinâmica. A máquina perfeita não pode ser construída!

Este resultado coincide com o enunciado da segunda lei da termodinâmica proposto por Kelvin:

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.”

Se é impossível construir uma máquina térmica com rendimento 100%, somos levados à próxima pergunta: que máquinas seriam possíveis? A resposta será dada na próxima seção.

## 2.2.2 A Máquina Térmica Possível

A máquina perfeita viola a segunda lei da termodinâmica porque a variação da entropia em um ciclo é negativa ( $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ). Uma máquina térmica possível deve ter variação de entropia maior ou igual a zero ( $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ ). Logo, o sistema deve ter pelo menos um elemento cuja entropia aumente. Um reservatório térmico de baixa temperatura pode fazer isso, pois já vimos que a pequenas temperaturas a entropia aumenta mais facilmente que a altas temperaturas. Assim, se rejeitarmos parte do calor que retiramos da fonte quente para o reservatório frio, podemos ter um aumento da entropia total sem comprometer a capacidade de realizar algum trabalho. Essa máquina está representada na figura 2.5.

Vamos chamar de  $Q_{\text{quente}}$  ao calor (positivo) que o motor recebe da fonte em um ciclo e  $Q_{\text{frio}}$  o calor (positivo) rejeitado para o reservatório frio. Pela primeira lei da termodinâmica, o trabalho  $W$  realizado pelo motor durante esse ciclo será

$$W = Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}. \quad (2.5)$$

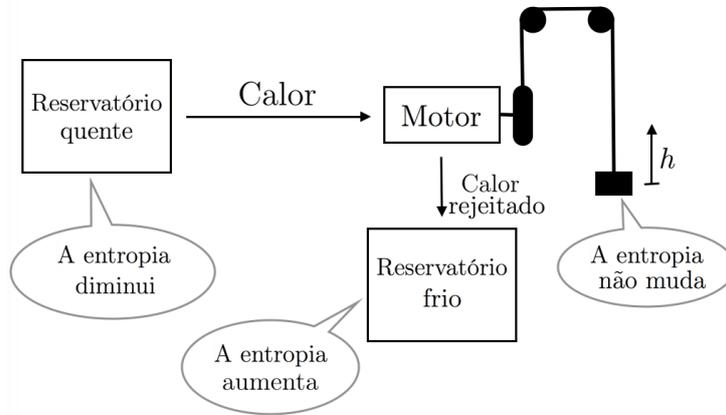


Figura 2.5: A máquina térmica possível. Parte do calor recebido da fonte quente é rejeitado para o reservatório frio, de modo que  $\Delta S_{total} \geq 0$ .

Como a máquina deve realizar algum trabalho, devemos ter  $W > 0$  e, portanto,  $Q_{quente} > Q_{frio}$ . Mas, apenas isso não basta: devemos ter  $\Delta S_{total} \geq 0$ . A mudança da entropia do reservatório quente é

$$\Delta S_{quente} = -\frac{Q_{quente}}{T_{quente}},$$

e a do reservatório frio é

$$\Delta S_{frio} = \frac{Q_{frio}}{T_{frio}},$$

onde  $T_{quente}$  e  $T_{frio}$  são as temperaturas dos reservatórios. Já vimos que em um ciclo a entropia do motor e da massa erguida não mudam, de modo que a variação da entropia total do sistema é

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{quente} + \Delta S_{frio} = -\frac{Q_{quente}}{T_{quente}} + \frac{Q_{frio}}{T_{frio}}. \quad (2.6)$$

Como  $\Delta S_{Total} \geq 0$ , temos que

$$\frac{Q_{frio}}{T_{frio}} \geq \frac{Q_{quente}}{T_{quente}}, \quad (2.7)$$

o que é equivalente a

$$\frac{Q_{frio}}{Q_{quente}} \geq \frac{T_{frio}}{T_{quente}}. \quad (2.8)$$

Assim, uma máquina térmica que opere entre dois reservatórios de temperaturas diferente pode ser construída desde que a condição imposta pela

segunda lei da termodinâmica, expressa nas desigualdades (2.7) ou (2.8), seja satisfeita.

Como uma máquina térmica necessariamente deve rejeitar uma parte do calor recebido da fonte quente, seu rendimento sempre será inferior a 100%. Para determinar o limite que a segunda lei impõe ao rendimento de máquinas reais, notemos, utilizando a equação (2.5), que  $\eta$  pode ser escrito como

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}} = \frac{Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = 1 - \frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}}. \quad (2.9)$$

O maior valor possível para esse rendimento será alcançado quando a razão  $Q_{\text{frio}}/Q_{\text{quente}}$  for a menor possível. Da desigualdade (2.8), vemos que isso ocorre quando

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (2.10)$$

Portanto, o valor máximo para o rendimento é

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (2.11)$$

ou seja, para qualquer máquina térmica,

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (2.12)$$

Deve-se notar que a segunda lei da termodinâmica não determina qual será o rendimento de uma dada máquina, isso dependerá de sua construção. Ela apenas determina um limite que deve ser obedecido qualquer que seja o mecanismo de operação da máquina. Entretanto, podemos dizer algo sobre as máquinas que apresentam rendimento máximo ( $\eta = \eta_{\text{max}}$ ): elas devem ser *reversíveis*. Para demonstrar isso, vemos que a condição de eficiência máxima, a equação (2.10), é equivalente a

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = \frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (2.13)$$

e portanto

$$\Delta S_{\text{Total}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}} + \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = 0, \quad (2.14)$$

ou seja, essas máquinas são reversíveis.

Além de serem as máquinas mais eficientes possíveis, as máquinas reversíveis têm outra propriedade importante, seu rendimento depende apenas das temperaturas entre as quais ela opera, não de seu mecanismo específico, desde que este seja reversível. Isso foi notado por Sadi Carnot em 1824 e as máquinas reversíveis operando entre dois reservatórios térmicos são chamadas de máquinas de Carnot.

## MÓDULO 3

---

### Entropia e Pressão

---

O estudo da relação entre entropia, energia e temperatura, feito no módulo anterior, mostrou-se produtivo. Algo semelhante pode ser realizado com outras grandezas. Neste módulo, discutiremos a relação que há entre entropia, volume e pressão.

#### 3.1 O Conceito de Pressão

O conceito usual de pressão ( $p$ ) é que esta grandeza é dada pela razão entre a força  $F$  e a área  $A$  sobre a qual esta atua:

$$p = \frac{F}{A}. \quad (3.1)$$

A partir dessa relação entre pressão e força, podemos determinar condições de equilíbrio mecânico para sistemas envolvendo fluidos. Dois resultados, análogos aos que tratamos no caso da temperatura, são importantes:

- Na ausência de outras forças (gravitacional, etc.), a pressão em um fluido será constante se este estiver em equilíbrio mecânico.
- Um corpo imerso em um fluido será empurrado por este na direção da maior para a menor pressão.

Na próxima seção, mostraremos como a pressão pode ser calculada a partir de quantidades termodinâmicas como entropia e volume, o que simplifica a análise de problemas de física térmica que envolvem o equilíbrio mecânico. A compatibilidade dessa definição termodinâmica com o conceito usual de pressão será demonstrado em seguida.

## 3.2 A Definição Termodinâmica de Pressão

Já vimos que a entropia pode ser função da energia  $U$ , do volume  $V$  e do número de partículas  $N$ ,  $S = S(U, V, N)$ . Vamos supor, agora, que a energia e o número de partículas estão fixos. Nesse caso, podemos pensar na entropia como uma função apenas do volume,  $S = S(V)$ . O gráfico na figura 3.1 mostra uma relação típica entre a entropia e o volume.

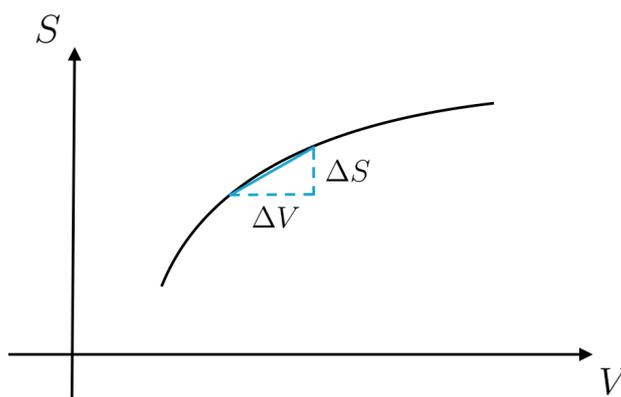


Figura 3.1: Gráfico da entropia ( $S$ ) em função do volume ( $V$ ) de um sistema termodinâmico. A pressão é dada pela inclinação da curva e pela temperatura:  $p/T = \Delta S/\Delta V$ .

A definição termodinâmica da pressão  $p$  é

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (3.2)$$

onde  $\Delta V$  é uma pequena variação do volume e  $\Delta S$  a mudança correspondente na entropia. De forma mais direta,

$$p = T \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (3.3)$$

A presença da temperatura na definição da pressão será justificada mais à frente, mas é fácil constatar a sua necessidade por razões puramente dimensionais: a razão entre entropia e volume não tem dimensão de pressão, e sim de pressão dividida por temperatura.

A definição termodinâmica de pressão mostra uma propriedade desta grandeza que não é percebida em abordagens puramente mecânicas. Mantidos constantes  $U$  e  $N$ , para uma mesma variação de volume teremos:

- pequena variação de entropia se a pressão for baixa;
- grande variação de entropia se a pressão for alta.

### 3.3 Da Definição ao Conceito Pressão

Para entender como a definição termodinâmica é coerente com a noção usual de pressão, vamos considerar uma caixa preenchida com gás e dividida em duas partes por um pistão diatérmico, que permite troca de calor. As temperaturas das duas partes são iguais ( $T_1 = T_2$ ) e, inicialmente o pistão está fixo através de uma trava. A pressão  $p_1$  do gás contida na parte esquerda da caixa (compartimento 1) é um pouco maior que a pressão  $p_2$  na porção direita (compartimento 2). Essa configuração está ilustrada no lado esquerdo da figura 3.2.

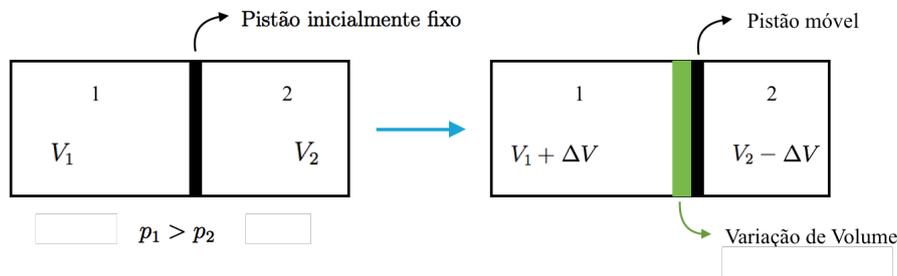


Figura 3.2: À esquerda, sistema composto por dois gases a diferentes pressões separados por um pistão inicialmente travado. À direita, sistema com o pistão destravado. A variação de volume na parte 1 é  $\Delta V$  e na parte 2 é  $-\Delta V$ .

Se permitirmos que o pistão se mova livremente, soltando a trava, os volumes  $V_1$  e  $V_2$ , dos respectivos compartimentos 1 e 2, podem sofrer alteração. Se o volume do compartimento 1 aumentar ( $\Delta V_1 = \Delta V > 0$ ), o compartimento 2 sofrerá uma redução de volume ( $\Delta V_2 = -\Delta V$ ).

Vamos agora usar a segunda lei da termodinâmica para verificar se essa variação de volume é possível. A entropia da parte 1 da caixa sofre uma variação dada pela equação (3.2),

$$\Delta S_1 = \frac{p_1 \Delta V}{T},$$

e, da mesma forma, para a parte 2 temos

$$\Delta S_2 = -\frac{p_2 \Delta V}{T}.$$

A variação da entropia total do sistema será, então,

$$\Delta S_{\text{Total}} = \frac{p_1 \Delta V}{T} - \frac{p_2 \Delta V}{T}.$$

Como  $p_1 > p_2$  a entropia aumenta,  $\Delta S_{\text{Total}} > 0$ , e esse processo ocorre espontaneamente. Portanto o pistão foi empurrado pelo lado de maior pressão no sentido do de menor pressão. Esse é o comportamento que esperamos a partir da noção usual de pressão. O deslocamento em sentido contrário ao da redução da pressão ( $\Delta V < 0$ ) é proibido pela segunda lei da termodinâmica, pois acarretaria uma diminuição da entropia,  $\Delta S_{\text{Total}} < 0$ .

A condição de equilíbrio mecânico também é facilmente obtida. Se  $p_1 > p_2$ , já vimos que o pistão move-se para a direita (de 1 para 2). Da mesma forma, se  $p_1 < p_2$ , ele irá mover-se para a esquerda. Portanto, o equilíbrio ocorre se e somente se  $p_1 = p_2$ , como esperado.

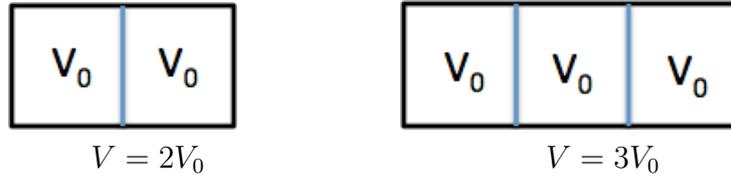
### 3.4 Pressão no Gás Ideal

Além de explicar a seta do tempo, fundamentar a segunda lei da termodinâmica e ampliar os conceitos de temperatura e pressão, a abordagem estatística da entropia também nos permite calcular a equação de estado de alguns sistemas simples. Agora faremos um primeiro estudo sobre o caso do gás ideal.

Durante a introdução do conceito estatístico de entropia, que realizamos no módulo I, analisamos um sistema de partículas pontuais (um “gás ideal”) contido num recipiente dividido em duas partes iguais que se comunicam. Vamos considerar que cada uma dessas partes possui um volume  $V_0$ , gerando um volume total  $V = 2V_0$ . No modelo que desenvolvemos, cada partícula teria apenas duas possíveis “posições” (lado esquerdo ou direito do recipiente). Considerando  $N$  partículas, teremos  $2^N$  maneiras diferentes de organizar esse sistema (duas opções para cada partícula). A multiplicidade de microestados é portanto  $\Omega = 2^N$ .

Se aumentarmos o volume total para  $V = 3V_0$ , criando uma nova divisão idêntica às outras duas que já existiam, teremos 3 regiões possíveis e equiprováveis para cada partícula. Para um número  $N$  de partículas, teremos  $3^N$  maneiras diferentes de organizar o sistema (três opções para cada partícula). A multiplicidade de microestados nesse caso é  $\Omega = 3^N$ . Esses dois recipientes estão ilustrados na figura 3.3.

Por fim, se o volume total for  $V = k \times V_0$ , com  $K$  divisões virtuais de volume  $V_0$  cada, teremos  $K$  posições possíveis para cada partícula. Ou seja, para um número  $N$  de partículas, existirão  $K^N$  maneiras diferentes dessas partículas se organizarem no sistema e a multiplicidade será  $\Omega = K^N$ . Como  $K$  é o volume  $V$  em unidades de  $V_0$ , é conveniente escrever a multiplicidade


 Figura 3.3: O recipiente do gás, com duas e três unidades de volume  $V_0$ .

como

$$\Omega(V) = \left( \frac{V_{total}}{V_0} \right)^N. \quad (3.4)$$

Com isso obtemos que a entropia  $S(V) = k \ln \Omega(V)$  é

$$S(V) = Nk \ln V + C, \quad (3.5)$$

onde  $C$  é uma constante, dada por  $-Nk \ln V_0$  mais termos que dependem das quantidades que estamos considerando fixas, como a energia  $U$  e o número de partículas  $N$ .

Usando a definição termodinâmica de pressão,

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

e a entropia dada pela equação (3.5), encontramos que

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \frac{S(V + \Delta V) - S(V)}{\Delta V} \\ &= Nk \frac{\ln(V + \Delta V) - \ln V}{\Delta V} \\ &= Nk \frac{\ln(1 + \Delta V/V)}{\Delta V}. \end{aligned}$$

Esse resultado pode ser simplificado se lembrarmos que  $\Delta V$  deve ser muito pequeno,  $\Delta V \ll V$ , de modo que podemos usar a aproximação

$$\ln(1 + x) \approx x, \quad (3.6)$$

válida para  $x$  pequeno (como pode ser observado na tabela 3.1). Com isso obtemos

$$\frac{p}{T} = Nk \frac{1}{V}, \quad (3.7)$$

que pode ser finalmente escrito como a *equação de Clapeyron*

$$pV = NkT. \quad (3.8)$$

Substituindo  $Nk$  pelo produto entre o número de moles  $n$  e a constante dos gases ideais  $R$ , obtemos a forma usual da equação de Clapeyron:

$$pV = nRT. \quad (3.9)$$

É interessante notar que a equação de Clapeyron resulta apenas do fato da entropia aumentar (de forma logarítmica) com o volume. Em outras palavras, a pressão em um gás ideal é um efeito entrópico. A pressão, que tenta aumentar o volume, reflete a tendência do sistema em ir para estados de maior entropia.

$x$	$\ln(1+x)$
0,001	0,0009995
0,002	0,0019980
0,003	0,0029955
0,01	0,00995
0,02	0,01980
0,03	0,02956
0,1	0,0953
0,2	0,1823
0,3	0,2623

Tabela 3.1: Valores de  $\ln(1+x)$  para  $x$  pequeno:  $\ln(1+x) \approx x$ .

## MÓDULO 4

---

### A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica

---

Neste módulo, estudaremos mais dois resultados importantes da termodinâmica. Primeiramente, ampliando a discussão sobre troca de calor feita no módulo II, mostraremos como pode-se demonstrar a *desigualdade de Clausius*. Em seguida, discutiremos a *identidade termodinâmica* e sua relação com a primeira lei e a desigualdade de Clausius.

#### 4.1 Desigualdade de Clausius

A discussão sobre a variação de entropia numa troca de calor entre dois reservatórios térmicos, feita no módulo II, nos mostrou que a definição termodinâmica de temperatura implica no enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica. Podemos também considerar o que ocorre quando a troca de calor se dá entre um reservatório térmico  $R$  e um sistema finito  $A$ , como representado na figura 4.1. O sistema  $A$ , diferentemente do reservatório  $R$ , pode realizar trabalho e passar por variações de temperatura. Vamos supor que  $A$  realiza trabalho sobre um terceiro sistema,  $X$ , cuja entropia não muda nesse processo (a entropia de  $A$ , no entanto, pode ser modificada). Por exemplo,  $X$  pode ser uma massa que é erguida ou baixada lentamente.

Considerando que o reservatório térmico cede uma quantidade de calor  $Q$  para o corpo  $A$  e que este realiza um trabalho  $W$  sobre o sistema  $X$ , podemos escrever que a variação de entropia total é

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_R + \Delta S_A + \Delta S_X.$$

A variação da entropia de  $X$  é, por hipótese, nula ( $\Delta S_X = 0$ ). Já a variação

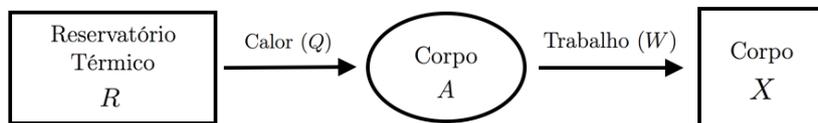


Figura 4.1: Um corpo  $A$  que troca calor com um reservatório térmico  $R$  e realiza trabalho sobre um sistema  $X$ .

de entropia do reservatório térmico é dada por

$$\Delta S_R = -\frac{Q}{T_R}.$$

Como entropia de um sistema isolado nunca diminui ( $\Delta S_{Total} \geq 0$ ), podemos escrever que

$$-\frac{Q}{T_R} + \Delta S_A \geq 0.$$

Assim, para um sistema que recebe calor de uma fonte, podemos escrever que sua variação de entropia é

$$\Delta S_A \geq \frac{Q}{T_R}. \quad (4.1)$$

Esse resultado é conhecido como desigualdade de Clausius.

Se a troca de calor ocorrer de forma reversível, teremos  $\Delta S_{Total} = 0$ . Isso implica em

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_R} \quad (\text{processo reversível}).$$

É útil analisar esta equação do ponto de vista das variáveis termodinâmicas do sistema  $A$ . Para valores muito pequenos do calor trocado e do trabalho realizado no processo reversível, podemos supor que o processo se dá em duas etapas: I e II. Na primeira (I), o calor  $Q$  é transferido do reservatório  $R$  para o sistema  $A$  sem que haja realização de trabalho e variação do volume de  $A$ . Na etapa II não há transferência de calor e  $A$  realiza trabalho sobre  $X$  e tem seu volume alterado. Essas duas etapas estão representadas

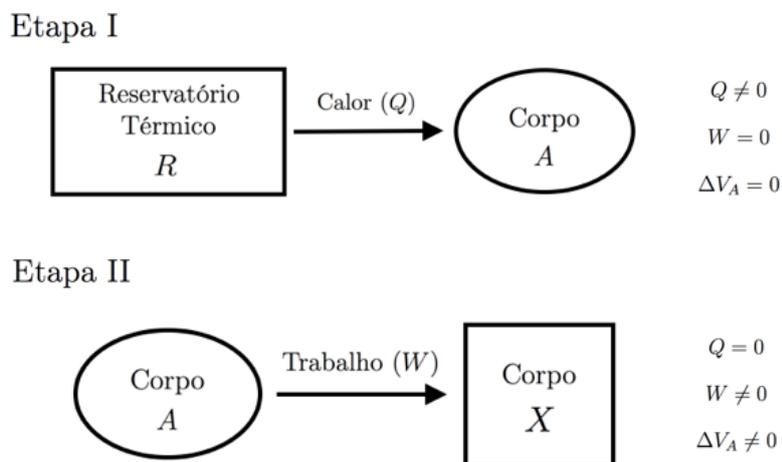


Figura 4.2: Divisão do processo mostrado na figura 4.1 em duas etapas. Na primeira o corpo  $A$  interage apenas com o reservatório térmico  $R$ , mantendo o volume constante. Na segunda,  $A$  interage apenas com o sistema  $X$ , realizando trabalho.

na figura 4.2; note que em cada etapa o corpo  $A$  interage com apenas um dos sistemas auxiliares, ou  $R$  ou  $X$ .

Na primeira etapa (I), onde apenas calor é trocado ( $\Delta U_A = Q$ ) e o volume é constante ( $\Delta V_A = 0$ ), temos da definição termodinâmica de temperatura que a variação da entropia de  $A$  é

$$\Delta S_A^{(I)} = \frac{Q}{T_A},$$

onde  $T_A$  é a temperatura inicial do corpo  $A$ . Como apenas  $R$  e  $A$  estão envolvidos nesta etapa a variação de entropia do sistema total,  $\Delta S_{Total}^{(I)}$  será igual à mudança de entropia do sistema  $R + A$ , dada por

$$\Delta S_{R+A}^{(I)} = \frac{Q}{T_A} - \frac{Q}{T_R}.$$

Para que o processo completo I+II seja reversível, a etapa I também deve ser reversível, ou seja,  $\Delta S_{R+A}^{(I)} = 0$  e, portanto,

$$T_A = T_R.$$

Assim, uma troca de calor só é reversível se ocorrer entre sistemas de mesma temperatura (ou seja, em equilíbrio térmico). É claro que se  $T_A$  for exatamente igual a  $T_R$  não haverá troca de calor ( $Q = 0$ ). Uma troca de calor reversível corresponde, na verdade, ao caso limite em que a diferença de temperaturas tende a zero.

Na segunda etapa (II) o sistema  $A$  só interage com  $X$ , realizando trabalho e sofrendo variação de volume. Nessa etapa a variação da entropia total corresponderá à do sistema  $A + X$

$$\Delta S_{A+X}^{(\text{II})} = \Delta S_A^{(\text{II})} + \Delta S_X = \Delta S_A^{(\text{II})},$$

já que  $\Delta S_X = 0$ . Assim como na primeira etapa, a transformação II deve ser reversível para que o processo completo I+II também o seja. Portanto,

$$\Delta S_{A+X}^{(\text{II})} = \Delta S_A^{(\text{II})} = 0.$$

Como a variação da entropia de  $A$  no processo completo será a soma das variações nas etapas I e II, temos finalmente que, *num processo reversível*,

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_A}. \quad (4.2)$$

## 4.2 A Identidade Termodinâmica

Até aqui exploramos dois resultados poderosos, que associam as definições de temperatura e pressão ao conceito de entropia. No entanto, de maneira geral, a aplicação desses resultados foi voltada a processos nos quais o volume ou a energia interna permaneciam constantes. No primeiro caso, com volume constante, aplicamos frequentemente a equação da definição termodinâmica da temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U}. \quad (4.3)$$

Já com a energia interna constante, vimos que é muito útil aplicarmos a definição termodinâmica de pressão:

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (4.4)$$

Como tratar um sistema que possui energia e volume variáveis (supondo que o número de partículas continua fixo)? Para compreender como combinar as equações (4.3) e (4.4), vamos considerar um sistema que sofre pequenas variações do volume ( $\Delta V$ ) e da energia interna ( $\Delta U$ ), concomitantemente.

A variação da entropia pode ser dividida em duas etapas. Na primeira, a energia interna varia, enquanto o volume permanece constante. Em seguida, consideramos a variação de volume com energia interna fixa. A variação de entropia será a soma das variações em cada etapa

$$\Delta S = (\Delta S)_V + (\Delta S)_U, \quad (4.5)$$

onde os índices  $V$  e  $U$  referem-se a transformações com volume e energia constante. Usando as equações (2.1) e (3.2) encontramos

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} + \frac{p\Delta V}{T},$$

que pode ser escrita como

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V, \quad (4.6)$$

uma equação conhecida como *identidade termodinâmica*.

Num processo reversível, já vimos (equação 4.2) que

$$Q_{rev} = T\Delta S, \quad (4.7)$$

onde escrevemos o calor trocado como  $Q_{rev}$  para enfatizar a reversibilidade da troca. Com esse resultado, podemos comparar a primeira lei da termodinâmica,  $\Delta U = Q - W$ , à identidade termodinâmica (4.6) e obter que o trabalho realizado num processo reversível é

$$W_{rev} = p\Delta V. \quad (4.8)$$

É interessante notar que, sem a introdução da temperatura no denominador da definição de pressão (3.2), a expressão para o trabalho não seria  $W_{rev} = p\Delta V$ . Esta é uma justificativa mais sólida que o argumento dimensional para a introdução desse denominador.

# MÓDULO 5

---

## Equações de Estado

---

O conhecimento sobre entropia permite obter equações de estado de alguns sistemas. Neste módulo, aprofundaremos nosso estudo sobre o gás ideal e apresentaremos um modelo de fita elástica. Para o gás ideal, vamos estudar como a entropia depende da energia interna do gás e, em seguida, vamos discutir como se pode obter a energia cinética média das partículas de um gás monoatômico ideal. Notaremos que a obtenção de equação de estado nesse caso se dá de forma similar ao desenvolvimento feito no módulo II. Dessa forma, estudaremos a equação de estado do sistema que chamaremos de "borracha ideal".

### 5.1 Gás Ideal: Entropia e Energia

Vamos agora analisar como a multiplicidade depende da energia interna de um gás ideal. Em um gás monoatômico, a energia interna é dada pela soma das energias cinéticas de cada partícula. Imaginemos, para começar, que o gás tem energia  $U$  e uma única partícula, restrita a mover-se apenas em uma dimensão (o eixo  $x$ ). Numa situação como essa,

$$U = \frac{1}{2}mv^2$$

e, portanto,

$$v = \pm\sqrt{\frac{2U}{m}}.$$

Então, há 2 valores de velocidade para essa energia (um valor positivo e outro negativo) e a multiplicidade de estados não depende de  $U$ :

$$\Omega \propto U^0$$

A partícula sobre um eixo tem um grau de liberdade. Com dois graus de liberdade a partícula poderá se movimentar em duas dimensões (o plano  $xy$ ), e haverá infinitos vetores velocidade associados à mesma energia  $U$ , respeitando a condição

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 = \frac{2U}{m},$$

que é a equação da circunferência de raio

$$R = \sqrt{\frac{2U}{m}} \quad (5.1)$$

mostrada na figura 5.1.

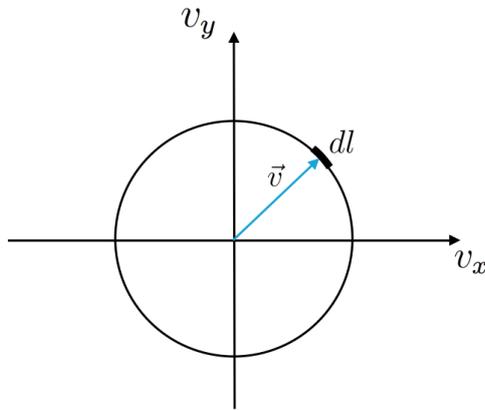


Figura 5.1: Circunferência formada pelos vetores velocidade em um sistema com dois graus de liberdade.

A multiplicidade dos estados de energia  $U$  (o “número” de vetores velocidade compatíveis com essa energia) será proporcional ao perímetro da circunferência,

$$\Omega \propto 2\pi R \propto \sqrt{\frac{2U}{m}},$$

ou seja, dependerá da energia como

$$\Omega \propto U^{1/2}.$$

Em três dimensões a partícula terá três graus de liberdade e as velocidades possíveis devem obedecer à condição

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \frac{2U}{m},$$

a equação de uma esfera com o mesmo raio  $R$  da equação (5.1). Essa esfera está mostrada na figura 5.2.

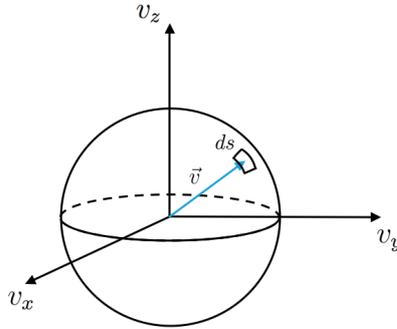


Figura 5.2: Esfera formada pelos vetores velocidade em um sistema com três graus de liberdade.

Nesse caso, a multiplicidade será proporcional à área da superfície da esfera,

$$\Omega \propto 4\pi R^2$$

ou seja, dependerá da energia como

$$\Omega \propto U.$$

Notamos que, a cada grau de liberdade acrescentado ao sistema, a multiplicidade é multiplicada por  $U^{1/2}$ . Com quatro graus de liberdade – por exemplo, duas partículas movendo-se num plano – a multiplicidade será

$$\Omega \propto U \times U^{1/2} = U^{3/2}.$$

De maneira geral, num sistema com  $f$  graus de liberdade, a multiplicidade será então

$$\Omega \propto U^{(f-1)/2}.$$

Em um gás monoatômico, cada partícula tem três graus de liberdade. Assim, para  $N$  partículas temos  $f = 3N$  e a multiplicidade será

$$\Omega \propto U^{(3N-1)/2}.$$

Em um gás temos  $N \gg 1$ , de modo que  $3N - 1 \approx 3N$  e, finalmente, podemos escrever que

$$\Omega(U) \propto U^{3N/2}. \quad (5.2)$$

Com isso obtemos a entropia  $S(U) = k \ln \Omega(U)$ :

$$S(U) = \frac{3}{2} Nk \ln U + C, \quad (5.3)$$

onde  $C$  é uma constante, ou melhor, uma função das quantidades que estamos tomando como fixas ( $V$  e  $N$ ) e da unidade de medida da energia.

Usando a definição termodinâmica de temperatura,

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U},$$

e a entropia dada pela equação (5.3), encontramos que

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{S(U + \Delta U) - S(U)}{\Delta U} \\ &= \frac{3}{2} Nk \frac{\ln(U + \Delta U) - \ln U}{\Delta U} \\ &= \frac{3}{2} Nk \frac{\ln(1 + \Delta U/U)}{\Delta U}. \end{aligned}$$

Utilizando a mesma aproximação empregada no cálculo da pressão,  $\ln(1+x) \approx x$ , obtemos

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{U}, \quad (5.4)$$

de onde obtemos a relação entre a energia e a temperatura de um gás ideal:

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (5.5)$$

A energia cinética média das moléculas será  $\langle E_{cin} \rangle = U/N$ , o que leva a

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (5.6)$$

uma expressão que justifica a associação usual entre temperatura e agitação térmica que discutimos no módulo II.

## 5.2 Borracha Ideal: Entropia e Comprimento

Vimos que, para um gás ideal, podemos calcular como a entropia depende do volume e da energia. Com isso, obtivemos a equação de estado desse gás. É possível fazer o mesmo com outros sistemas simples. Agora estudaremos uma fita elástica, usando um modelo no qual a entropia estatística pode ser

facilmente calculada. Como resultado obteremos força elástica exercida pela fita e a lei de Hooke.

A borracha é constituída de moléculas muito longas, em forma de cadeia. Para simplificar, vamos considerar apenas uma cadeia com  $N$  elementos (chamados monômeros). Cada monômero será descrito como uma barra rígida de comprimento  $a$ , com somente dois estados possíveis, apontando para a direita ou para a esquerda, como ilustrado pela figura 5.3. Chamaremos esse modelo de *borracha ideal*.

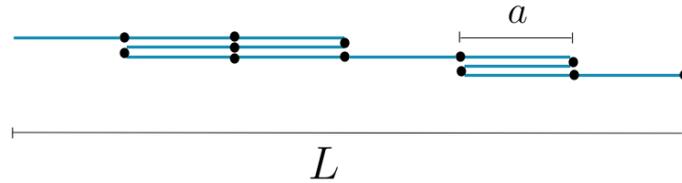


Figura 5.3: Modelo de borracha ideal

Nesse modelo,  $N_D$  monômeros apontam para a direita e  $N_E$  para a esquerda. O número total  $N$  de elementos e o comprimento total  $L$  da fita elástica são dados respectivamente por:

$$N = N_D + N_E, \quad (5.7)$$

$$L = (N_D - N_E)a. \quad (5.8)$$

Resolvendo essas equações obtemos

$$N_D = \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{L}{Na} \right) \quad (5.9)$$

$$N_E = \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{L}{Na} \right). \quad (5.10)$$

Vamos supor que  $L \geq 0$ , de modo que  $N_D \geq N_E$ . O comprimento máximo da fita ( $N_D = N$ ,  $N_E = 0$ ) é

$$L_{max} = Na. \quad (5.11)$$

Há várias maneiras microscópicas de formar uma fita de comprimento  $L$ . A multiplicidade desses microestados pode ser calculada por uma análise combinatória semelhante à utilizada no módulo I. O resultado é

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_D!N_E!}, \quad (5.12)$$

de onde podemos calcular a entropia da fita:

$$S(L) = k \ln \Omega(L). \quad (5.13)$$

A força elástica exercida pela fita pode ser calculada pela expressão

$$\frac{f}{T} = \frac{\Delta S(L)}{\Delta L}, \quad (5.14)$$

análoga à definição termodinâmica de pressão se fizermos a equivalência

$$f \leftrightarrow p, \quad L \leftrightarrow V.$$

A figura 5.4 compara comportamentos típicos da entropia como função do volume, em um gás ideal, e do comprimento, em uma borracha ideal. A entropia da borracha diminui à medida que o comprimento aumenta, já que há cada vez menos configurações microscópicas capazes de produzir grandes comprimentos (por exemplo,  $\Omega(L_{max}) = 1$ ).

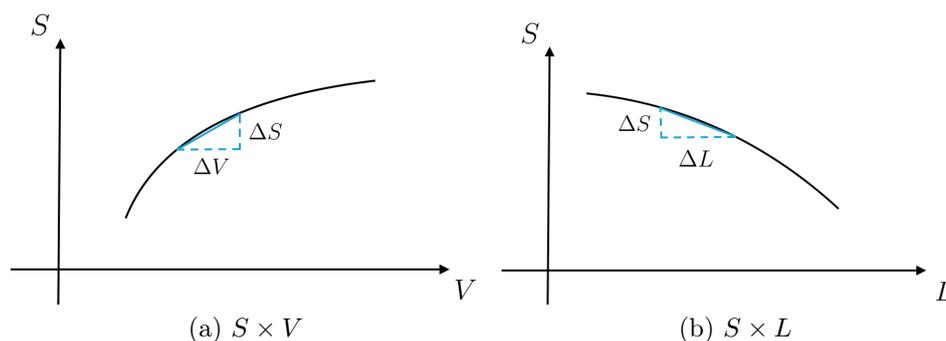


Figura 5.4: (a) Entropia em função do volume para um gás ideal. (b) Entropia em função do comprimento para uma borracha ideal.

Para calcular a força  $f$  precisamos encontrar a variação  $\Delta S$  correspondente a um pequeno  $\Delta L$ . O menor deslocamento que podemos ter é  $\Delta L = 2a$ , como mostrado na figura 5.5. O deslocamento  $L \rightarrow L + 2a$  corresponde a  $N_D \rightarrow N_D + 1$  e  $N_E \rightarrow N_E - 1$ , de modo que a multiplicidade muda para

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_D!N_E!} \quad \longrightarrow \quad \Omega(L + 2a) = \frac{N!}{(N_D + 1)!(N_E - 1)!}.$$

Usando as propriedades do fatorial, é fácil mostrar que a razão entre essas multiplicidades é

$$\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} = \frac{N_E}{N_D + 1}$$

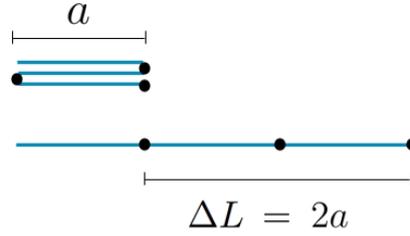


Figura 5.5: Variação mínima de comprimento na borracha ideal.

Como  $N_D$  é muito grande, podemos escrever que

$$\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} = \frac{N_E}{N_D} = \frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}}. \quad (5.15)$$

onde o último resultado foi obtido com auxílio das equações (5.9), (5.10) e (5.11). A variação de entropia correspondente ao deslocamento  $\Delta L = 2a$  é, então,

$$\Delta S = k \ln \Omega(L + 2a) - k \ln \Omega(L) = k \ln \left( \frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} \right),$$

que, com a equação (5.15), pode ser escrita como

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}} \right).$$

Logo, força elástica será

$$f = \frac{kT}{2a} \ln \left( \frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}} \right). \quad (5.16)$$

Para pequenos comprimentos  $L \ll L_{max}$  podemos usar a aproximação  $\ln(1 + x) \approx x$  e obter

$$f = \frac{kT}{2a} \ln(1 - L/L_{max}) - \frac{kT}{2a} \ln(1 + L/L_{max}) \approx \frac{kT}{2a} (-2L/L_{max}).$$

Com isso obtemos a *lei de Hooke*:

$$f = -\frac{kT}{Na^2} L = -\kappa L, \quad (5.17)$$

onde  $\kappa$  é a “constante elástica”.

É interessante notar que a constante elástica da borracha aumenta com a temperatura. Portanto, ao esquentarmos uma fita elástica esticada ela tenderá a se contrair. Esse comportamento é surpreendente, pois é muito diferente da dilatação térmica encontrada em sólidos e da expansão de um gás aquecido.