



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



Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

V. Equações de Estado

Marcos Moura
&
Carlos Eduardo Aguiar

Material instrucional associado à dissertação de mestrado de Marcos Moura, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

V. Equações de Estado

Marcos Moura

Carlos Eduardo Aguiar

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".

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

$$R = \sqrt{\frac{2U}{m}} \tag{1}$$

mostrada na figura 1.

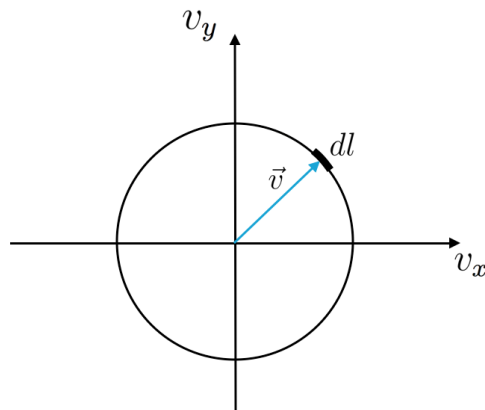


Figura 1: Circunferência formada pelos vetores velocidade em um sistema com dois graus de liberdade.

A multiplicidade dos estados de energia U (o “número” de vetores ve-

locidade 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 (1). Essa esfera está mostrada na figura 2.

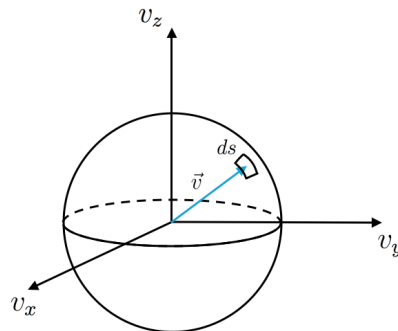


Figura 2: Esfera formada pelos vetores velocidade em um sistema com três graus de liberdade.

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

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

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

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

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 (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

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2}Nk\frac{1}{U}, \quad (4)$$

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

$$U = \frac{3}{2}NkT. \quad (5)$$

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

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad (6)$$

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

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 3. Chamaremos esse 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

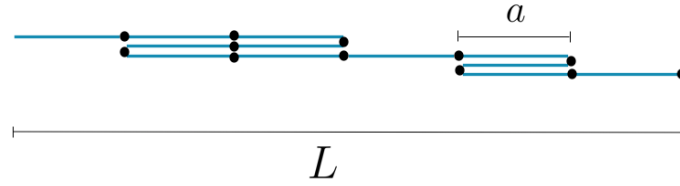


Figura 3: Modelo de borracha ideal

elástica são dados respectivamente por:

$$N = N_D + N_E, \quad (7)$$

$$L = (N_D - N_E)a. \quad (8)$$

Resolvendo essas equações obtemos

$$N_D = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{L}{Na} \right) \quad (9)$$

$$N_E = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{L}{Na} \right). \quad (10)$$

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

$$L_{max} = Na. \quad (11)$$

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

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_D!N_E!}, \quad (12)$$

de onde podemos calcular a entropia da fita:

$$S(L) = k \ln \Omega(L). \quad (13)$$

A força elástica exercida pela fita pode ser calculada pela expressão

$$\frac{f}{T} = \frac{\Delta S(L)}{\Delta L}, \quad (14)$$

análoga à definição termodinâmica de pressão se fizermos a equivalência

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

A figura 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, $\Omega(L_{max}) = 1$).

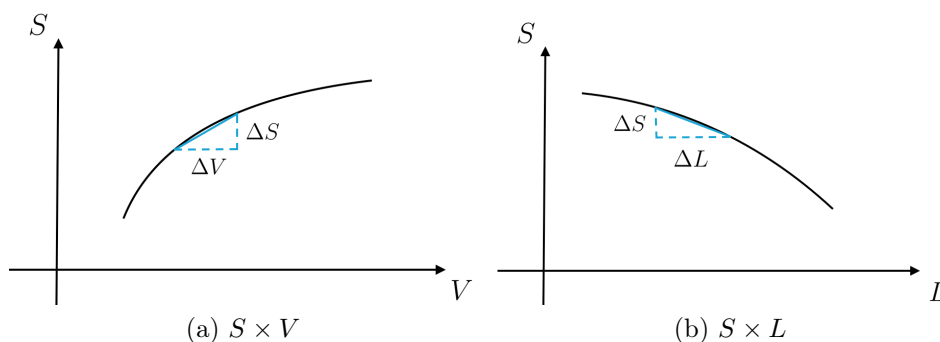


Figura 4: (a) Entropia em função do volume para um gás ideal. (b) Entropia em função do comprimento para uma borracha ideal.

Para calcular a força f precisamos encontrar a variação ΔS correspondente a um pequeno ΔL . O menor deslocamento que podemos ter é $\Delta L = 2a$, como mostrado na figura 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

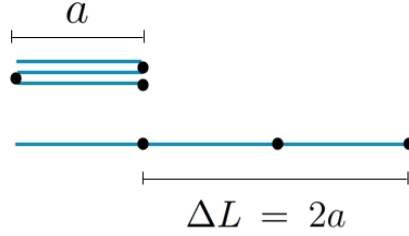


Figura 5: Variação mínima de comprimento na borracha ideal.

multiplicidades é

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

Como N_D é muito grande, podemos escrever que

$$\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} = \frac{N_E}{N_D} = \frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}}. \quad (15)$$

onde o último resultado foi obtido com auxílio das equações (9), (10) e (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 (15), pode ser escrita como

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

Logo, força elástica será

$$f = \frac{kT}{2a} \ln \left(\frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}} \right). \quad (16)$$

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*:

$$f = -\frac{kT}{Na^2} L = -\kappa L, \quad (17)$$

onde κ é a “constante elástica”.

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