

## 8-Entropia

### 1 O Conceito de Entropia

Em um sistema com qualquer número de variáveis independentes, todos os estados acessíveis a partir de um dado estado inicial por processos reversíveis adiabáticos encontram-se sobre uma superfície (ou hipersuperfície),

$$\sigma(t, X, X', \dots) = \text{constante.}$$

O espaço completo  $t, X, X', \dots$  pode ser concebido atravessado por várias superfícies desse tipo que não se interceptam, cada uma correspondendo a um valor diferente de  $\sigma$ . Em um processo *reversível não adiabático* envolvendo uma transferência de calor  $\vec{d}Q$ , um sistema em um estado representado por um ponto em uma superfície  $\sigma$ , mudará de estado até que o novo estado seja representado por um ponto em uma outra superfície  $\sigma + d\sigma$ . Vimos que

$$\vec{d}Q = \lambda d\sigma,$$

em que  $1/\lambda$ , o fator integrante de  $\vec{d}Q$ , é dado por

$$\lambda = \varphi(t) f(\sigma),$$

e portanto,

$$\vec{d}Q = \varphi(t) f(\sigma) d\sigma.$$

Como a temperatura Kelvin  $T$  é definida de modo que  $T/T' = \vec{d}Q/\vec{d}Q'$ , com  $d\sigma$  sendo o mesmo para as duas transferências de calor, segue que

$$T = k \varphi(t),$$

em que  $k$  é uma constante arbitrária. Portanto,

$$\frac{\vec{d}Q}{T} = \frac{1}{k} f(\sigma) d\sigma.$$

Como  $\sigma$  é uma função de  $t, X, X', \dots$ , o membro direito é uma diferencial exata, que designaremos por  $dS$ . Assim,

$$dS = \frac{\vec{d}Q_R}{T}, \quad (1)$$

com o índice  $R$  enfatizando que  $\delta Q$  deve ser transferido reversivelmente. A quantidade  $S$  é chamada a *entropia* do sistema, e  $dS$  é uma *variação da entropia*, infinitesimal, do sistema. Em uma variação finita do estado  $i$  para  $f$ , a variação de entropia é  $S_f - S_i$ , com

$$S_f - S_i = \int_{i,R}^f \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

A *entropia de um sistema é uma função das coordenadas termodinâmicas cuja variação é igual à integral de  $\delta Q_R/T$  entre os estados inicial e final, sendo a integração feita ao longo de qualquer trajetória reversível conectando os dois estados*. É importante entender que apenas a *variação* de entropia é definida, não uma entropia absoluta - assim como no caso da função energia interna, cuja *variação* é definida como o trabalho adiabático mas cujo valor absoluto não é definido.

Podemos obter outra relação integrando a equação (1) ao longo de um ciclo reversível, de modo que as entropias inicial e final são iguais. Para um ciclo reversível obtemos

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (3)$$

uma equação conhecida como *teorema de Clausius*.

O conceito de entropia foi introduzido primeiramente na física teórica por R. J. Clausius, em meados do século dezenove. Até essa época havia muita confusão sobre a relação entre calor e trabalho e seus papéis na operação de uma máquina térmica. Os grandes engenheiros franceses Carnot, Petit, Clément, e Désormes tinham pouco conhecimento da primeira lei da termodinâmica. Carnot acreditava que o trabalho fornecido por uma máquina, era o resultado de uma quantidade de calor deixar um reservatório quente e a mesma quantidade de calor entrar em um reservatório frio. Petit e Clément calcularam a eficiência de uma máquina térmica calculando o trabalho feito *apenas* na fase de combustão do ciclo, sem considerar o ciclo completo, como Carnot insistia que devia ser feito. Nas palavras de Mendoza, “Nas mãos de Clapeyron, Kelvin, e Clausius, a termodinâmica avançou enormemente somente quando separou-se do desenho de máquinas”.

Clausius provou a existência de uma função entropia primeiro obtendo seu teorema eq. (3), e então aplicando o mesmo a um ciclo consistindo de uma trajetória reversível  $R_1$  entre dois estados de equilíbrio  $i$  e  $f$ , seguida por outra trajetória reversível  $R_2$  levando o sistema de volta ao estado  $i$ . Para esse ciclo,

$$\oint_R \frac{\dot{d}Q}{T} = \int_{R_1,i}^f \frac{\dot{d}Q}{T} + \int_{R_2,f}^i \frac{\dot{d}Q}{T} = 0,$$

ou,

$$\int_{R_1,i}^f \frac{\dot{d}Q}{T} = \int_{R_2,i}^f \frac{\dot{d}Q}{T} = \text{independente da trajetória.}$$

Segue que existe uma função  $S$  cuja variação é

$$S_f - S_i = \int_{R,i}^f \frac{\dot{d}Q}{T}.$$

A obtenção do teorema de Clausius, as propriedades das máquinas de Carnot nas quais o teorema é baseado, e a obtenção de Clausius da existência de uma função entropia são em todos os aspectos equivalentes e tão gerais como os métodos de Caratheodory. A única superioridade da abordagem de Caratheodory é que ela se concentra no sistema, suas coordenadas, seus estados, etc., enquanto que esses podem passar despercebidos na abordagem de engenharia. Físicos e engenheiros deveriam apreciar os dois pontos de vista.

## 2 Entropia de um Gás Ideal

Se um sistema absorve uma quantidade infinitesimal de calor  $\dot{d}Q_R$  durante um processo reversível, a variação de entropia do sistema é igual a

$$dS = \frac{\dot{d}Q_R}{T}.$$

Se expressamos  $\dot{d}Q_R$  como uma soma de diferenciais envolvendo coordenadas termodinâmicas, então dividindo por  $T$ , a expressão pode ser integrada e a entropia do sistema obtida. Como um exemplo desse procedimento, consideremos uma das expressões para  $\dot{d}Q_R$  de um gás ideal,

$$\dot{d}Q_R = C_p dT - V dp.$$

Dividindo por  $T$ , obtemos

$$\frac{\dot{d}Q_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp,$$

ou,

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - n R \frac{dp}{p}.$$

Vamos calcular agora a variação de entropia  $\Delta S$  do gás entre um *estado de referência* escolhido arbitrariamente, com coordenadas  $T_r, p_r$ , e um outro estado qualquer com coordenadas  $T, p$ . Integrando entre esses dois estados, temos

$$\Delta S = \int_{T_r}^T C_p \frac{dT}{T} - n R \ln \frac{p}{p_r}.$$

Suponhamos agora que atribuímos ao estado de referência uma entropia  $S_r$ , escolhendo *qualquer valor numérico arbitrário* para essa quantidade. Então a entropia  $S$  pode ser associada com o outro estado, em que  $S - S_r = \Delta S$ . Consideremos  $C_p$  constante, por simplicidade. Então,

$$S - S_r = C_p \ln \frac{T}{T_r} - n R \ln \frac{p}{p_r},$$

que pode ser reescrita como

$$S = C_p \ln T - n R \ln p + (S_r - C_p \ln T_r + n R \ln p_r).$$

Denotando a quantidade entre parênteses pela *constante*  $S_0$ , obtemos finalmente

$$S = C_p \ln T - n R \ln p + S_0.$$

Substituindo milhares de valores diferentes para  $T$  e  $p$ , podemos calcular milhares de valores correspondentes para  $S$ , que após tabulados, formam uma *tabela de entropia*. Qualquer valor dessa tabela, considerado isoladamente, não possui nenhum significado. A diferença entre dois valores, no entanto, será uma variação real de entropia.

Voltemos agora à equação diferencial original,

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - n R \frac{dp}{p}.$$

Considerando novamente  $C_p$  constante por simplicidade, podemos calcular a integral indefinida, obtendo

$$S = C_p \ln T - n R \ln p + S_0,$$

em que  $S_0$  é a constante de integração. Como essa é precisamente a equação obtida previamente, vemos que, ao calcularmos a integral indefinida de  $dS$ ,

não obtemos uma “entropia absoluta”, mas apenas uma entropia em relação a um estado de referência não especificado, cujas coordenadas estão contidas na constante de integração. Portanto, para um gás ideal,

$$S = \int C_p \frac{dT}{T} - n R \ln p + S_0. \quad (4)$$

Para calcularmos a entropia de um gás ideal como uma função de  $T$  e  $V$ , usamos a outra expressão para  $\dot{d}Q_R$ , de um gás ideal. Portanto,

$$\frac{\dot{d}Q_R}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV,$$

e

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}.$$

Procedendo da mesma maneira de antes, obtemos para a entropia, com referência a um estado de referência não especificado, a expressão

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + n R \ln V + S_0, \quad (5)$$

que, para  $C_V$  constante, torna-se

$$S = C_V \ln T + n R \ln V + S_0,$$

### 3 O Diagrama $TS$

Para cada quantidade infinitesimal de calor que entra em um sistema durante uma porção infinitesimal de um processo reversível, existe uma equação

$$\dot{d}Q_R = T dS.$$

Segue que a quantidade total de calor transferida em um processo reversível é dada por

$$Q_R = \int_i^f T dS.$$

Essa integral pode ser interpretada graficamente como a área sob uma curva em um diagrama no qual  $T$  é representada no eixo  $y$  e  $S$  é representada no eixo  $x$ . A natureza da curva no diagrama  $TS$  é determinada pelo tipo de processo

reversível que o sistema realiza. Um processo isotérmico é claramente uma linha horizontal.

No caso de um processo reversível adiabático, temos

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T},$$

e  $\delta Q_R = 0$ . Assim, se  $T$  não é zero,

$$dS = 0,$$

e  $S$  é constante. Portanto, durante um processo reversível adiabático, a entropia de um sistema permanece constante; em outras palavras, o sistema sofre um *processo isentrópico*. Um processo isentrópico em um diagrama  $TS$  é claramente uma linha vertical.

Se dois estados de equilíbrio estão infinitesimalmente próximos, então

$$\delta Q = T dS,$$

e

$$\frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT}.$$

A volume constante,

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (6)$$

e a pressão constante,

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (7)$$

Se a dependência de  $C_V$  com a temperatura é conhecida, a variação de entropia durante um processo isocórico pode ser calculada da equação

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_V}{T} dT \quad \text{processo isocórico.} \quad (8)$$

Da mesma forma, para um processo isobárico,

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_p}{T} dT \quad \text{processo isobárico.} \quad (9)$$

As equações acima fornecem um método geral para calcular uma variação de entropia, mas nenhuma forma de calcular a entropia absoluta de um sistema em um dado estado. Se um conjunto de tabelas é necessário para obter diferenças de entropia mas não entropia absoluta, então é conveniente escolher um estado padrão arbitrário e calcular a variação de entropia do sistema a partir desse estado padrão para todos os outros estados.

A inclinação de uma curva em um diagram  $TS$  representando um processo reversível isocórico, da eq. (6), é

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V},$$

e da eq. (7), a inclinação de uma curva em um diagram  $TS$  representando um processo reversível isobárico é

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p},$$

## 4 O Ciclo de Carnot

Durante uma parte do ciclo efetuado pelo sistema em uma máquina térmica, algum calor é absorvido de um reservatório quente; durante uma outra parte do ciclo, uma quantidade menor de calor é rejeitada para um reservatório frio. Dizemos que a máquina opera entre esses dois reservatórios. Como é um fato experimental que algum calor sempre é rejeitado para o reservatório frio, a eficiência de uma máquina real nunca é de 100%. Admitindo que tenhamos a nossa disposição dois reservatórios a temperaturas dadas, é importante responder as seguintes questões: (1) Qual é a máxima eficiência que pode ser obtida por uma máquina térmica operando entre os dois reservatórios? (2) Quais são as características de uma tal máquina? (3) Qual é o efeito da natureza da substância sofrendo o ciclo?

A importância dessas questões foi reconhecida por Nicolas Léonard Sadi Carnot, um jovem e brilhante engenheiro francês que, no ano de 1824, antes da primeira lei da termodinâmica estar firmemente estabelecida, descreveu em um artigo intitulado “Réflexions sur la puissance motrice du feu”, uma máquina térmica ideal operando em um ciclo particularmente simples conhecido hoje como o *ciclo de Carnot*. No capítulo anterior vimos um ciclo de Carnot geral e um executado por um gás ideal com apenas duas variáveis independentes.

Uma máquina térmica operando em um ciclo de Carnot é chamada uma

*máquina de Carnot.* Uma máquina de Carnot opera entre dois reservatórios de uma forma particularmente simples. *Todo o calor que é absorvido é absorvido a temperatura constante alta, a mesma do reservatório quente. Todo o calor que é rejeitado é rejeitado a temperatura constante baixa, a mesma do reservatório frio.* Como todos os quatro processos são reversíveis, o ciclo de Carnot é um ciclo reversível.

Se uma máquina deve operar entre apenas dois reservatórios e ainda operar em um ciclo reversível, então deve ser uma máquina de Carnot. Por exemplo, se o ciclo Otto fosse efetuado apenas entre dois reservatórios, as transferências de calor nos dois processos isocóricos envolveriam diferenças de temperatura finitas e, portanto, não poderiam ser reversíveis. Inversamente, se o ciclo Otto fosse efetuado reversivelmente, seria necessário um conjunto de reservatórios, não apenas dois. A expressão “máquina de Carnot”, portanto, significa “uma máquina térmica reversível operando apenas entre dois reservatórios”.

Uma máquina de Carnot absorvendo calor  $Q_H$  de um reservatório quente a temperatura  $T_H$ , e rejeitando calor  $Q_C$  para um reservatório frio a temperatura  $T_C$  tem uma eficiência  $\eta$  igual a  $1 - Q_C/Q_H$ . Como entre duas superfícies isentrópicas temos

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H},$$

$$\eta(\text{Carnot}) = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (10)$$

Para uma máquina possuir rendimento de 100%,  $T_C$  deve ser zero. Como a natureza não nos fornece um reservatório a temperatura do zero absoluto, uma máquina térmica com eficiência de 100% é uma impossibilidade prática.

Um gráfico temperatura-entropia é particularmente adequado para mostrar as características de um ciclo de Carnot. Os dois processos reversíveis adiabáticos são linhas verticais, e os dois processos reversíveis isotérmicos são linhas horizontais entre as duas linhas verticais, de modo que o ciclo de Carnot é representado por um retângulo, como mostrado na figura 1. Isso é verdadeiro independentemente da natureza do sistema e do número de coordenadas termodinâmicas independentes.



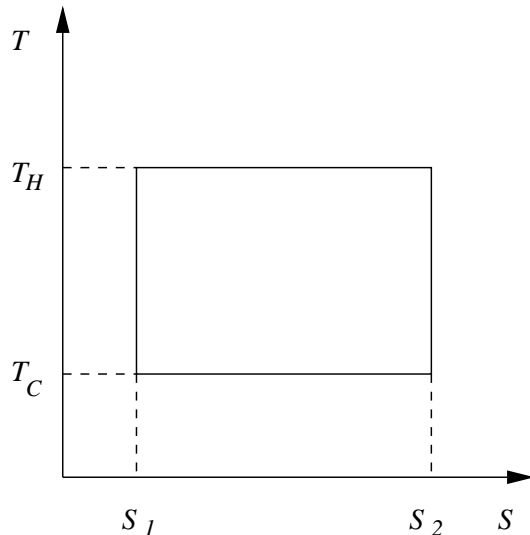


Fig. 1. Um ciclo de Carnot de qualquer sistema com qualquer número de coordenadas independentes quando representado em um diagrama  $TS$  é um retângulo.

## 5 Entropia e Reversibilidade

Para entendermos o significado físico da entropia e sua importância, é necessário estudar todas as variações de entropia que ocorrem quando um sistema sofre um processo. Se calculamos a variação de entropia do sistema e somamos a variação de entropia das vizinhanças locais, obtemos uma quantidade que é a soma de todas as variações de entropia causadas por esse processo particular. Podemos chamar essa a *variação de entropia do universo* devido ao processo em questão.

Quando uma quantidade finita de calor é absorvida ou rejeitada por um reservatório, mudanças extremamente pequenas nas coordenadas ocorrem em cada unidade de massa. A variação de entropia de uma unidade de massa é portanto muito pequena. Como a massa total de um reservatório é grande, a variação total de entropia é finita. Suponhamos um reservatório em contato com um sistema, e que o reservatório absorva calor  $Q$  a temperatura  $T$ . O reservatório sofre mudanças não dissipativas determinadas inteiramente pela quantidade de calor absorvido. Exatamente as mesmas mudanças *no reservatório* ocorreriam se a mesma quantidade de calor  $Q$  fosse transferida reversivelmente. Portanto a variação de entropia do reservatório é  $Q/T$ . Assim, *sempre que um reservatório absorve calor  $Q$  a temperatura  $T$  de qualquer sistema durante qualquer tipo de processo, a variação de entropia do reservatório é  $Q/T$ .*

Consideremos agora a variação de entropia do universo causada por um pro-

cesso reversível qualquer. O processo será, em geral, acompanhado por um fluxo de calor entre um sistema e um conjunto de reservatórios com temperatura variando de  $T_i$  a  $T_f$ . Durante *qualquer* porção infinitesimal do processo, uma quantidade de calor  $\dot{d}Q_R$  é transferida entre o sistema e um dos reservatórios a temperatura  $T$ . Seja  $\dot{d}Q_R$  um número positivo. Se  $\dot{d}Q_R$  é absorvido pelo sistema, então

$$dS \text{ do sistema} = +\frac{\dot{d}Q_R}{T},$$

$$dS \text{ do reservatório} = -\frac{\dot{d}Q_R}{T},$$

e a variação de entropia do universo  $\Sigma dS$  é zero. Se  $\dot{d}Q_R$  é rejeitado pelo sistema, então obviamente

$$dS \text{ do sistema} = -\frac{\dot{d}Q_R}{T},$$

$$dS \text{ do reservatório} = +\frac{\dot{d}Q_R}{T},$$

e a variação de entropia do universo  $\Sigma dS$  é novamente zero. Se  $\dot{d}Q_R$  é zero, então nem o sistema nem o reservatório sofrerão uma variação de entropia, e a variação de entropia do universo é ainda zero. Como isso é verdadeiro para qualquer porção infinitesimal do processo reversível, é verdadeiro para todas as porções do mesmo tipo; concluímos que, *quando um processo reversível ocorre, a entropia do universo permanece inalterada.*

## 6 Entropia e Irreversibilidade

Quando um sistema sofre um processo irreversível entre um estado de equilíbrio inicial e um estado de equilíbrio final, a variação de entropia do sistema é igual a

$$\Delta S(\text{sistema}) = S_f - S_i = \int_{i,R}^f \frac{\dot{d}Q}{T},$$

em que  $R$  indica *qualquer processo reversível arbitrariamente escolhido* pelo qual o sistema passa do estado inicial dado para o estado final dado. Nenhuma integração é feita sobre o caminho irreversível original. O processo irreversível é substituído por um processo reversível. Isso pode ser feito facilmente quando os estados inicial e final do sistema são estados de equilíbrio. Quando o estado inicial ou o final é um estado de não equilíbrio, métodos especiais devem ser

usados. Vamos nos limitar por enquanto a processos irreversíveis que envolvem estados inicial e final de equilíbrio.

*Processos apresentando irreversibilidade mecânica externa.*

(a) Processos envolvendo a dissipação de trabalho através de um sistema (que permanece inalterado) em energia interna de um reservatório, como:

1. Agitação irregular de um líquido viscoso em contato com um reservatório.
2. Um líquido em rotação ou em vibração que atinge o repouso em contato com um reservatório.
3. Deformação inelástica de um sólido em contato com um reservatório.
4. Transferência de eletricidade através de um resistor em contato com um reservatório.
5. Histerese magnética de um material em contato com um reservatório.

Em qualquer processo envolvendo a transformação isotérmica de trabalho  $W$  através de um sistema em energia interna de um reservatório, não há variação de entropia do sistema porquê as coordenadas termodinâmicas não mudam. Existe um fluxo de calor  $Q$  para o reservatório com  $Q = W$ . Como o reservatório absorve  $Q$  unidades de calor a temperatura  $T$ , a variação de entropia é  $+Q/T$  ou  $+W/T$ . A variação de entropia do universo é portanto  $W/T$ , que é uma quantidade positiva.

(b) Processos envolvendo a dissipação adiabática de trabalho em energia interna de um sistema, como:

1. Agitação irregular de um líquido viscoso isolado termicamente.
2. Um líquido em rotação ou em vibração isolado termicamente que atinge o repouso.
3. Deformação inelástica de um sólido isolado termicamente.
4. Transferência de eletricidade através de um resistor isolado termicamente.
5. Histerese magnética de um material isolado termicamente.

Em qualquer processo envolvendo a transformação adiabática de trabalho  $W$  em energia interna de um sistema cuja temperatura aumenta de  $T_i$  a  $T_f$  a pressão constante, não há fluxo de calor para ou das vizinhanças, e portanto a variação de entropia das vizinhanças locais é zero. Para calcular a variação de entropia do sistema, o processo irreversível original deve ser substituído por um

processo reversível que leva o sistema do estado inicial dado (temperatura  $T_i$ , pressão  $p$ ) para o estado final dado (temperatura  $T_f$ , pressão  $p$ ). Substituímos a realização irreversível de trabalho por um fluxo isobárico reversível de calor, de uma série de reservatórios com temperatura entre  $T_i$  e  $T_f$ . A variação de entropia do sistema será então

$$\Delta S (\text{sistema}) = \int_{R,i}^f \frac{\delta Q}{T}.$$

Para um processo isobárico,

$$\delta Q_R = C_p dT,$$

e

$$\Delta S (\text{sistema}) = \int_i^f C_p \frac{dT}{T}.$$

Considerando  $C_p$  constante,

$$\Delta S (\text{sistema}) = C_p \ln \frac{T_f}{T_i},$$

e a variação de entropia do universo é  $C_p \ln (T_f/T_i)$ , que é uma quantidade positiva.

*Processos apresentando irreversibilidade mecânica interna.*

Processos envolvendo a transformação de energia interna de um sistema em energia mecânica e novamente em energia interna, como:

1. Um gás ideal se expandindo no vácuo (expansão livre).
2. Gás passando por uma porosidade (processo de estrangulamento).
3. Movimento brusco de um fio esticado após ter sido cortado.
4. Colapso de um filme superficial.

No caso da expansão livre de um gás ideal, a variação de entropia das vizinhanças locais é zero. Para calcular a variação de entropia do sistema, a expansão livre deve ser substituída por um processo irreversível que leve o gás do estado original (volume  $V_i$ , temperatura  $T$ ) para o estado final (volume  $V_f$ , temperatura  $T$ ). Evidentemente, o processo reversível mais conveniente é uma expansão reversível isotérmica a temperatura  $T$ , do volume  $V_i$  para o volume  $V_f$ . A variação de entropia do sistema é então

$$\Delta S (\text{sistema}) = \int_{V_{i,R}}^{V_f} \frac{dQ}{T}.$$

Para um processo isotérmico de um gás ideal,

$$dQ_R = p dV,$$

e

$$\frac{dQ_R}{T} = n R \frac{dV}{V},$$

logo

$$\Delta S (\text{sistema}) = n R \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

A variação de entropia do universo é portanto  $n R \ln (V_f/V_i)$ , que é um número positivo.

*Processos apresentando irreversibilidade térmica externa.*

Processos envolvendo uma transferência de calor devido a uma diferença finita de temperatura, como:

1. Condução ou radiação de calor de um sistema para um reservatório mais frio.
2. Condução ou radiação de calor através de um sistema (que permanece inalterado) de um reservatório quente para um frio.

No caso da condução de  $Q$  unidades de calor através de um sistema (que permanece inalterado) de um reservatório quente a temperatura  $T_1$  para um reservatório frio a temperatura  $T_2$ , as seguintes etapas são óbvias:

$$\begin{aligned} \Delta S (\text{sistema}) &= 0, \\ \Delta S (\text{reservatório quente}) &= -\frac{Q}{T_1}, \\ \Delta S (\text{reservatório frio}) &= +\frac{Q}{T_2}, \end{aligned}$$

e

$$\Sigma \Delta S = \Delta S (\text{universo}) = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1},$$

que é um número positivo.

*Processos apresentando irreversibilidade química.*

Processos envolvendo uma variação espontânea de estrutura interna, composição química, densidade, etc., como:

1. Uma reação química.
2. Difusão de dois gases inertes ideais diferentes.
3. Mistura de álcool e água.
4. Congelamento de líquido super-resfriado.
5. Condensação de um vapor supersaturado.
6. Solução de um sólido em água.
7. Osmose.

Considerando a difusão de dois gases ideais inertes diferentes como sendo equivalente a duas expansões livres separadas, para uma das quais

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i},$$

e tomando um mol de cada gás com  $V_i = v$  e  $V_f = 2v$ , obtemos

$$\Sigma \Delta S = 2 R \ln 2,$$

que é um número positivo.

## **7 Entropia e Estados de Não-equilíbrio**

O cálculo das variações de entropia associadas com os processos irreversíveis discutidos na seção anterior não apresentou dificuldades porquê, em todos os casos, o sistema não sofreu nenhuma variação (caso em que apenas as variações de entropia dos reservatórios precisou ser calculada), ou os estados inicial e final do sistema eram estados de equilíbrio que podiam ser ligados por um processo reversível conveniente. Consideremos contudo o seguinte processo, envolvendo irreversibilidade térmica interna. Uma barra condutora de calor é levada a uma distribuição não uniforme de temperatura, através do contato com um reservatório quente em uma extremidade, e com um reservatório frio na outra extremidade. A barra é então removida do contato com os reservatórios e isolada termicamente, com a pressão mantida constante. Um fluxo

interno de calor ocorrerá até que a barra apresente uma distribuição uniforme de temperatura, mas a transição será de um estado inicial de não equilíbrio para um estado final de equilíbrio. Não é possível, portanto, encontrar um processo reversível pelo qual o sistema passe do mesmo estado inicial para o mesmo estado final. Que significado pode ser atribuído à variação de entropia associada com esse processo?

Consideremos a barra como sendo composta de um número infinito de seções finas infinitesimais, cada uma com uma temperatura inicial diferente, mas todas com a mesma temperatura final. Imaginemos todas as seções isoladas entre si e mantidas à mesma pressão, e então cada seção é colocada em contato sucessivamente com uma série de reservatórios com temperatura variando da temperatura inicial da seção particular considerada até a temperatura comum final. Isso define um número infinito de processos reversíveis isobáricos, que podem ser utilizados para levar o sistema do estado inicial de não equilíbrio para o estado final de equilíbrio. Definimos agora a variação de entropia como o resultado de integrar  $dQ/T$  sobre todos esses processos reversíveis. Em outras palavras, na ausência de um processo reversível para levar o sistema de  $i$  a  $f$ , concebemos um número infinito de processos irreversíveis – um para cada elemento de volume.

Como exemplo, consideremos a barra uniforme de comprimento  $L$  mostrada na figura 2. Um elemento de volume típico na posição  $x$  tem massa

$$dm = \rho A dx ,$$

em que  $\rho$  é a densidade e  $A$  a área da seção transversal. A capacidade térmica da seção é

$$c_p dm = c_p \rho A dx .$$

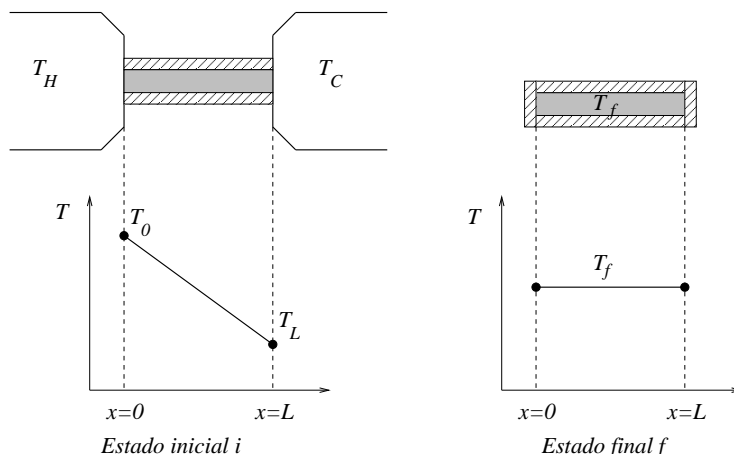


Fig. 2. Um processo apresentando irreversibilidade térmica interna.

Suponhamos uma distribuição inicial de temperaturas linear, de modo que a seção em  $x$  tem temperatura inicial

$$T_i = T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x.$$

Se nenhum calor é perdido e considerando por simplicidade a condutividade térmica, a densidade, e a capacidade de calor de todas as seções constantes, então a temperatura final será

$$T_f = \frac{T_0 + T_L}{2}.$$

Integrando  $\delta Q/T$  sobre uma transferência de calor reversível e isobárica, entre o elemento de volume e uma série de reservatórios com temperatura variando de  $T_i$  a  $T_f$ , obtemos para a variação de entropia *desse elemento de volume particular*,

$$\begin{aligned} c_p \rho A dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= c_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T_i}, \\ &= c_p \rho A dx \ln \left( \frac{T_f}{T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x} \right), \\ &= -c_p \rho A dx \ln \left( \frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{L T_f} x \right). \end{aligned}$$

A variação total de entropia é obtida integrando sobre a barra inteira,

$$\Sigma \Delta S = -c_p \rho A \int_0^L \ln \left( \frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{L T_f} x \right) dx.$$

Utilizando a integral indefinida

$$\int \ln(a + bx) dx = \frac{1}{b} (a + bx) \ln(a + bx) - x,$$

obtemos

$$\Sigma \Delta S = C_p \left( 1 + \ln T_f + \frac{T_L}{T_0 - T_L} \ln T_L - \frac{T_0}{T_0 - T_L} \ln T_0 \right).$$

O mesmo método pode ser usado para calcular a variação de entropia de um sistema, para um processo com estado inicial de não equilíbrio, caracterizado por uma distribuição não uniforme de pressão, para um estado final de equilíbrio com pressão uniforme.



## 8 O Princípio do Aumento da Entropia

A variação de entropia do universo associada com cada um dos processos irreversíveis tratados até agora, descobrimos ser uma grandeza positiva. Somos levados a acreditar, portanto, que sempre que um processo irreversível ocorre a entropia do universo aumenta. Para estabelecermos essa proposição, conhecida como *o princípio da entropia*, em uma forma geral, é suficiente restringirmos nossa atenção a processos adiabáticos apenas, pois já vimos que o princípio da entropia é verdadeiro para todos os processos envolvendo a transferência irreversível de calor. Começamos considerando o caso especial de um processo adiabático irreversível entre dois estados de equilíbrio de um sistema (figura 3).

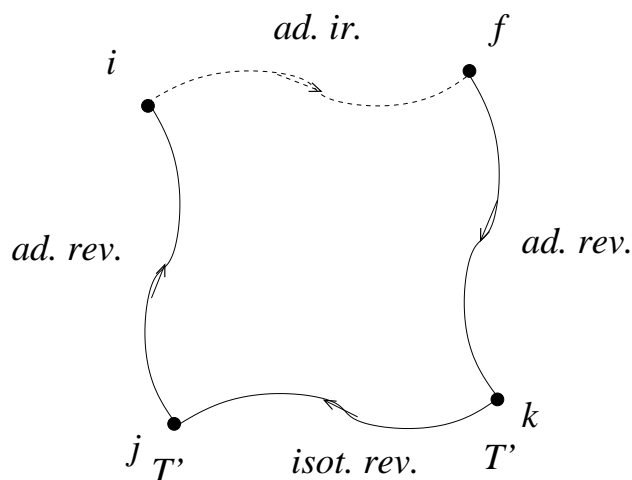


Fig. 3. O sistema parte do estado  $i$  para o estado  $f$ , por um processo adiabático irreversível. Os processos  $f \rightarrow k$  e  $j \rightarrow i$  são adiabáticos reversíveis, com entropia constante. O processo  $k \rightarrow j$  é isotérmico reversível. Temos  $S_k = S_f$  e  $S_j = S_i$ .

Seja um sistema com três coordenadas independentes  $T, X, X'$ , como temos usualmente, e denotemos o estado inicial por  $i$ . Supomos que o sistema sofre um *processo adiabático irreversível* para o estado  $f$ . A variação de entropia do sistema é

$$\Delta S_{s,if} = S_f - S_i.$$

A temperatura pode ou não ter variado. Fazemos agora o sistema sofrer um *processo adiabático reversível*  $f \rightarrow k$  de modo que sua temperatura muda para aquela de um reservatório escolhido arbitrariamente, digamos  $T'$ . Portanto,  $S_f = S_k$ .

Supomos agora que o sistema é colocado em contato com o reservatório e sofre um *processo isotérmico reversível*  $k \rightarrow j$ , até que sua entropia seja a mesma do início. A variação de entropia do sistema é,

$$\Delta S_{s,kj} = S_j - S_k,$$

e o calor trocado é,

$$Q_R = T'(S_j - S_k).$$

Um *processo adiabático reversível*  $j \rightarrow i$  agora leva o sistema de volta ao estado inicial, logo  $S_j = S_i$ . Obviamente, no ciclo a variação total de entropia do sistema é zero.

Um trabalho resultante  $W$  é feito no ciclo, com

$$W = Q_R.$$

Da segunda lei da termodinâmica, é claro que o calor  $Q_R$  não pode ter entrado no sistema ( $Q_R$  não pode ser positivo), pois neste caso teríamos um processo cíclico no qual nenhum efeito é produzido além da extração de calor de um reservatório e a realização de uma quantidade equivalente de trabalho. Portanto  $Q_R < 0$ , e

$$T'(S_j - S_k) < 0,$$

ou,

$$S_k - S_j > 0.$$

Portanto, na etapa  $k \rightarrow j$  a entropia do sistema *diminui*, e na etapa  $i \rightarrow f$  a entropia do sistema *aumenta*. De fato, para o sistema no ciclo completo temos,

$$\begin{aligned} \Delta S_s &= 0, \\ \Delta S_{s,if} + \Delta S_{s,kj} &= 0, \\ (S_f - S_i) + (S_j - S_k) &= 0. \end{aligned}$$

Como vimos que o segundo termo é negativo, logo o primeiro é positivo,

$$S_f > S_i,$$

para um sistema sofrendo um processo adiabático irreversível. Notemos que a expressão acima é *apenas para o sistema*.

Além do sistema, a única variação de entropia de uma vizinhança é a variação de entropia do reservatório térmico na etapa  $k \rightarrow j$ ,

$$\Delta S_{r,kj} = -\frac{Q_R}{T'} = S_k - S_j > 0.$$

A variação de entropia do universo no ciclo é a soma das variações do sistema e do reservatório,

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_r = 0 + S_k - S_j = S_k - S_j > 0.$$

Esse é princípio do aumento da entropia do universo para processos irreversíveis. Notemos que  $S_f > S_i$  e  $S_j < S_k$ . A tabela abaixo resume as etapas do ciclo, com  $Q_R = T'(S_j - S_k) < 0$ .

Etapa	$\Delta S_s$	$\Delta S_r$	$Q_s$	$Q_r$
$i \rightarrow f$	$S_f - S_i = -Q_R/T' > 0$	0	0	0
$f \rightarrow k$	$S_k - S_f = 0$	0	0	0
$k \rightarrow j$	$S_j - S_k = Q_R/T' < 0$	$-Q_R/T' > 0$	$Q_R < 0$	$-Q_R > 0$
$j \rightarrow i$	$S_i - S_j = 0$	0	0	0
ciclo	0	$-Q_R/T' > 0$	$Q_R < 0$	$-Q_R > 0$

Portanto, para a *entropia do universo*, como resultado de *qualquer* tipo de processo, temos,

$$\sum \Delta S \geq 0, \quad (11)$$

com o sinal de igual para processos reversíveis e a desigualdade para processos irreversíveis.

## 9 O Ciclo de Carnot novamente

Um corolário dos enunciados da segunda lei dados acima é que a máquina térmica mais eficiente operando entre dois reservatórios térmicos a temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  é a *máquina de Carnot*. A *máquina de Carnot* é uma máquina idealizada cujas etapas são todas reversíveis. O ciclo de Carnot para um gás ideal como substância de trabalho é mostrado na figura 4. Na etapa 1-2 o gás absorve o calor  $Q_1$ , expande-se isotermicamente e realiza trabalho. Na etapa 2-3, a expansão é adiabática com realização de trabalho. Na etapa 3-4 o gás

perde calor  $Q_2$  e sofre a realização de trabalho. Na etapa 4-1 o sistema retorna adiabaticamente ao estado inicial.

Podemos calcular a eficiência da máquina de Carnot de gás ideal. Os calores trocados são, em módulo,

$$Q_1 = n R T_1 \ln (V_2/V_1), \quad Q_2 = n R T_2 \ln (V_3/V_4).$$

Usando a equação de uma transformação adiabática para um gás ideal,  $p V^\gamma = \text{constante}$ , temos

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma, \quad p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma.$$

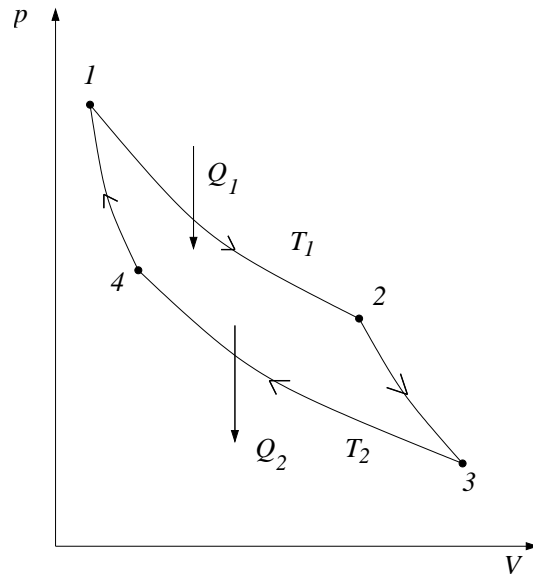


Fig. 4. Ciclo de Carnot para um gás ideal. Os processos 1-2 e 3-4 são isotérmicos, e os processos 2-3 e 4-1 são adiabáticos.

Dividindo a primeira equação pela segunda,

$$\frac{p_2}{p_1} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{p_3}{p_4} \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma. \quad (12)$$

Usando agora a equação para uma transformação isotérmica de um gás ideal,  $p V = \text{constante}$ , temos  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ ,  $p_3 V_3 = p_4 V_4$ , logo,

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}, \quad \frac{p_3}{p_4} = \frac{V_4}{V_3}. \quad (13)$$

Substituindo (13) em (12), vem

$$\frac{V_1}{V_2} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{V_4}{V_3} \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma, \quad \text{ou} \quad \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}.$$

Portanto,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

e

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{n R T_2 \ln(V_3/V_4)}{n R T_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_2}{T_1}.$$

O rendimento de uma máquina de Carnot para um gás ideal é assim

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (14)$$

Do resultado acima temos

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{ou} \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Considerando os  $Q$ 's como quantidades algébricas, podemos escrever

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Um ciclo reversível arbitrário é equivalente a uma série de ciclos de Carnot, como podemos ver na figura 5, logo a expressão acima é válida para um ciclo reversível arbitrário. Podemos escrever o resultado obtido como uma integral,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (15)$$

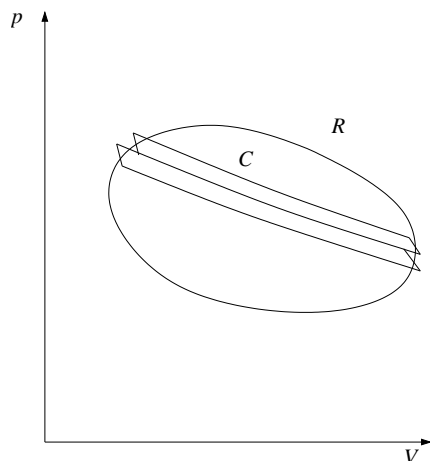


Fig. 5. Equivalência entre um ciclo reversível arbitrário e uma série de ciclos de Carnot.

## 10 O Teorema de Carnot

O ciclo de Carnot é o ciclo com o máximo rendimento possível entre duas temperaturas dadas. Para vermos isso, suponhamos uma segunda máquina  $M$ , mais eficiente, operando entre as mesmas duas temperaturas (figura 6). Consideremos o trabalho  $W$  produzido por  $M$  sendo usado para operar a máquina de Carnot  $C$  no sentido inverso ( $C$  é reversível). O rendimento de  $C$  é o mesmo, pois os calores trocados apenas trocam de sinal. Por hipótese,

$$\eta_M = \frac{W}{Q_{1M}} > \frac{W}{Q_{1C}} = \eta_C,$$

em que todas as quantidades são tomadas em módulo. Essa desigualdade implica em  $Q_{1C} > Q_{1M}$ , e o resultado líquido do ciclo é a transferência de calor da fonte fria para a fonte quente, violando o enunciado de Clausius da segunda lei. Se ajustamos o ciclo de forma que não haja transferência de calor para a fonte fria, violamos o enunciado de Kelvin-Planck. Concluimos assim que nenhuma máquina pode ter um rendimento maior do que uma máquina de Carnot, operando entre as mesmas temperaturas. Esse é o *teorema de Carnot*. De forma equivalente, todas as máquinas reversíveis operando entre temperaturas fixas têm a mesma eficiência e são máquinas de Carnot. Observemos que não consideramos qualquer substância em particular como sistema.

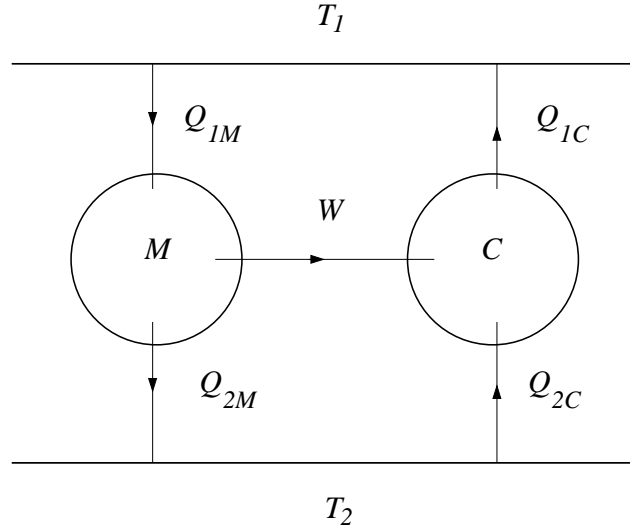


Fig. 6. Uma máquina de Carnot  $C$  operando em sentido inverso por uma máquina arbitrária  $M$ .

Vamos provar esse teorema seguindo Fermi ([2], p. 35). O ciclo de Carnot é realizado por uma máquina cíclica reversível, que efetua trabalho  $W$  em cada ciclo, recebendo calor  $Q_h$  de uma fonte a temperatura  $T_h$ , e cedendo calor  $Q_c$  para uma fonte a temperatura  $T_c$ . Dizemos que uma máquina dessas trabalha entre as temperaturas  $T_h$  e  $T_c$ .

Consideremos agora uma máquina trabalhando entre as temperaturas  $T_h$  e  $T_c$ . O trabalho realizado em um ciclo é  $W$ ,  $Q_h$  é o calor recebido da fonte a temperatura  $T_h$ , e  $Q_c$  é o calor cedido para a fonte a temperatura  $T_c$ . Essa máquina não precisa ser um ciclo de Carnot. A única condição que impomos é que seja cíclica. Da primeira lei temos,

$$W = Q_h - Q_c. \quad (16)$$

Consideramos agora uma segunda máquina operando entre as mesmas temperaturas  $T_h$  e  $T_c$ , realizando trabalho  $W'$ , recebendo calor  $Q'_h$  e cedendo calor  $Q'_c$ . Vamos provar agora o teorema fundamental:

a. *Se a primeira máquina é reversível, então,*

$$\frac{Q_h}{Q_c} \geq \frac{Q'_h}{Q'_c}. \quad (17)$$

b. *Se a segunda máquina também é reversível, então,*

$$\frac{Q_h}{Q_c} = \frac{Q'_h}{Q'_c}. \quad (18)$$

Na parte (a) do teorema não fazemos nenhuma afirmação sobre a segunda máquina, que pode ser ou não reversível.

A primeira lei para um ciclo nos dá as relações,

$$W = Q_h - Q_c, \quad (19)$$

e,

$$W' = Q'_h - Q'_c. \quad (20)$$

A razão  $Q_h/Q'_h$  pode certamente ser aproximada por um número racional, com a precisão que quisermos. Podemos escrever portanto,

$$\frac{Q_h}{Q'_h} = \frac{N'}{N}, \quad (21)$$

com  $N$  e  $N'$  inteiros positivos.

Consideramos agora um processo consistindo de  $N'$  ciclos da segunda máquina e  $N$  ciclos reversos da primeira máquina. Isso é permitido, pois supomos que a primeira máquina é reversível. Quando operando no sentido inverso, a primeira máquina absorve uma quantidade de trabalho  $W$  durante cada ciclo, cedendo calor  $Q_h$  para a fonte a  $T_h$  e recebendo calor  $Q_c$  da fonte a temperatura  $T_c$ .

O trabalho total realizado pelas duas máquinas durante o processo complexo descrito acima é,

$$Q_t = N'W' - NW. \quad (22)$$

A quantidade total de calor absorvido da fonte  $T_h$  é,

$$Q_{ht} = N'Q'_h - NQ_h, \quad (23)$$

e a quantidade total de calor cedida para a fonte  $T_c$  é,

$$Q_{ct} = N'Q'_c - NQ_c. \quad (24)$$

Das relações acima obtemos,



$$W_t = Q_{ht} - Q_{ct}, \quad (25)$$

e,

$$Q_{ht} = 0. \quad (26)$$

Portanto,

$$W_t = -Q_{ct}. \quad (27)$$

Portanto o processo completo não produz troca de calor com a fonte a  $T_h$ , e o calor absorvido da fonte  $T_c$ , igual a  $-Q_{ct}$ , é transformado no trabalho  $W_t$ . Como o processo completo é composto de vários ciclos de cada máquina, elas retornam aos seus estados iniciais no final do processo. Vemos que  $W_t$  não pode ser positivo, pois se não o resultado final do processo completo seria a transformação do calor  $-Q_{ct}$ , recebido da fonte  $T_c$ , em trabalho  $W_t$ . Isso contradiz o postulado de Kelvin, logo devemos ter,

$$W_t \leq 0. \quad (28)$$

Assim,

$$Q_{ct} \geq 0, \quad (29)$$

ou,

$$N'Q'_c \geq NQ_c. \quad (30)$$

Eliminando  $N'$  e  $N$  dessa expressão obtemos,

$$Q_h Q'_c \geq Q'_h Q_c, \quad (31)$$

ou,

$$\frac{Q_h}{Q_c} \geq \frac{Q'_h}{Q'_c}, \quad (32)$$

que é a parte (a) do teorema.

Para completar a prova do nosso teorema fundamental, devemos mostrar que se a segunda máquina também é reversível, então a igualdade é válida, como na parte (b).

Se a segunda máquina é reversível, trocando as duas máquinas e aplicando a desigualdade da parte (a) do teorema,

$$\frac{Q'_h}{Q'_c} \geq \frac{Q_h}{Q_c}. \quad (33)$$

Tanto essa desigualdade como a desigualdade na parte (a) devem ser válidas, pois as duas máquinas são reversíveis. Devemos ter então a igualdade, que é a parte (b) do teorema.

Podemos enunciar o teorema como segue:

*Se há várias máquinas térmicas cíclicas, algumas reversíveis, operando em ciclos entre as temperaturas  $T_h$  e  $T_c$ , todas as máquinas reversíveis possuem a mesma eficiência, enquanto as não reversíveis possuem eficiências que não podem ser maiores do que a eficiência das máquinas reversíveis.*

Consideramos primeiro duas máquinas reversíveis. O fato de suas eficiências serem iguais segue imediatamente da parte (b) do teorema e da definição de eficiência.

Se temos uma máquina reversível e uma não reversível, obtemos da parte (a) do teorema,

$$\frac{Q_c}{Q_h} \leq \frac{Q'_c}{Q'_h}, \quad (34)$$

portanto,

$$1 - \frac{Q_c}{Q_h} \geq 1 - \frac{Q'_c}{Q'_h}. \quad (35)$$

Assim, vemos que a eficiência de uma máquina irreversível nunca pode ser maior do que a eficiência de uma máquina reversível.

Nosso teorema fundamental mostra que a razão  $Q_h/Q_c$  possui o mesmo valor para todas as máquinas reversíveis que operam entre as mesmas temperaturas  $T_h$  e  $T_c$ , isto é, essa razão é independente das propriedades especiais da máquina, desde que seja reversível: depende apenas das temperaturas  $T_h$  e  $T_c$ . Podemos portanto escrever:

$$\frac{Q_h}{Q_c} = f(T_h, T_c), \quad (36)$$

em que  $f(T_h, T_c)$  é uma função universal das duas temperaturas  $T_h$  e  $T_c$ .

Vamos provar agora que a função  $f(T_h, T_c)$  possui a seguinte propriedade:

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)}, \quad (37)$$

em que  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  são três temperaturas arbitrárias.

## 11 A Escala de Temperatura de Carnot

O fato que todas as máquinas de Carnot operando entre duas temperaturas têm a mesma eficiência pode ser usado para definir uma escala de temperatura. Uma escolha possível é,

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = 1 - \eta_C(\tau_1, \tau_2), \quad (38)$$

em que  $\eta_C$  é a eficiência da máquina de Carnot e denotamos a temperatura nessa escala por  $\tau$ .

A escala de temperatura de gás ideal é definida a partir da equação de estado de um gás ideal. Como o rendimento de um ciclo de Carnot de gás ideal é  $1 - T_2/T_1$ , vemos que essa escala e a escala de Carnot são equivalentes. A escala de temperatura de Carnot também é conhecida como escala Kelvin de temperatura ou escala absoluta. Observemos que a definição da escala absoluta de temperatura é independente das propriedades específicas de qualquer substância. Ela é equivalente à escala de gás ideal nos intervalos de temperatura em que o gás pode ser usado como substância termométrica.

## 12 O Teorema de Clausius

Podemos obter uma desigualdade para processos arbitrários, a partir do resultado de o ciclo de Carnot ser o ciclo com máxima eficiência. Temos ( $Q$ 's em módulo)

$$\begin{aligned} \eta &\leq \eta_C, \\ \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} &\leq \frac{Q_{1C} - Q_{2C}}{Q_{1C}}, \\ \frac{Q_2}{Q_1} &\geq \frac{Q_{2C}}{Q_{1C}}. \end{aligned}$$

Como  $Q_{2C}/Q_{1C} = T_2/T_1$ ,

$$\begin{aligned}\frac{Q_2}{Q_1} &\geq \frac{T_2}{T_1}, \\ \frac{Q_2}{T_2} &\geq \frac{Q_1}{T_1}, \\ \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} &\leq 0.\end{aligned}$$

Escrevendo agora os  $Q$ 's como quantidades algébricas,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Generalizando para um processo arbitrário,

$$\oint \frac{\dot{d}Q}{T} \leq 0, \quad (39)$$

em que a igualdade é válida para processos reversíveis. Esse resultado é o *teorema de Clausius*.

### 13 Entropia, uma função de estado

A expressão (15) permite definir uma nova variável de estado, a *entropia*  $S$ , por

$$dS = \frac{\dot{d}Q}{T}. \quad (40)$$

Como  $\oint dS = 0$  pelo teorema de Clausius, vemos que  $S$  é uma função de estado. Observemos que consideramos apenas estados de equilíbrio termodinâmico. Os processos envolvidos são todos reversíveis. Consideremos um ciclo e dois estados intermediários  $a$  e  $b$ , como na figura 7. Temos

$$\begin{aligned}\oint dS &= 0, \\ \int_{a \rightarrow b}^I dS + \int_{b \rightarrow a}^{II} dS &= 0, \\ \int_{a \rightarrow b}^I dS - \int_{a \rightarrow b}^{II} dS &= 0, \\ \int_{a \rightarrow b}^I dS &= \int_{a \rightarrow b}^{II} dS.\end{aligned}$$

Vemos que a integral de  $dS$  entre dois estados independe do caminho reversível escolhido. De fato, isso é uma consequência do teorema de Clausius e uma propriedade de uma variável de estado.

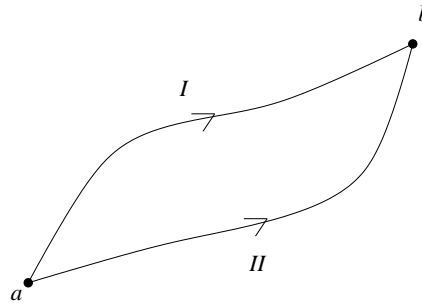


Fig. 7. Duas trajetórias reversíveis entre dois estados  $a$  e  $b$ .

Como a entropia é uma função de estado,  $\oint dS = 0$  para qualquer ciclo reversível. Podemos imaginar um processo arbitrário combinado com um processo reversível para formar um ciclo, como na figura 8.

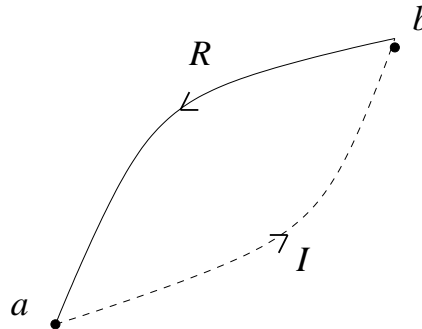


Fig. 8. Um ciclo formado por um processo reversível  $R$  e um processo irreversível  $I$ .

Os estados  $a$  e  $b$  são estados de equilíbrio, o caminho  $R$  é reversível, e o caminho  $I$  é irreversível. Para o ciclo temos  $\Delta S = 0$ , pois  $S$  é uma função de estado, logo,

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \\ \Delta S_I + \Delta S_R^{ba} &= 0, \\ \Delta S_I - \Delta S_R^{ab} &= 0, \\ \Delta S_I &= \Delta S_R^{ab}. \end{aligned}$$

Portanto, a variação de entropia do sistema ao passar do estado  $a$  para o estado  $b$  é a mesma, quer a transformação tenha sido por um caminho reversível ou irreversível. A variação da entropia depende apenas dos estados inicial e final. O problema é que só podemos calcular  $\int dS$  ao longo de um caminho

reversível. Usando o resultado (39),

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

$$\frac{Q_I}{T_I} + \frac{Q_R^{ba}}{T_R} \leq 0,$$

$$\frac{Q_I}{T_I} - \frac{Q_R^{ab}}{T_R} \leq 0,$$

$$\frac{Q_I}{T_I} \leq \frac{Q_R^{ab}}{T_R}.$$

Como  $Q_R^{ab}/T_R = \Delta S_R^{ab}$ , e  $\Delta S_R^{ab} = \Delta S_I$ , obtemos finalmente,

$$\frac{Q_I}{T_I} \leq \Delta S_I.$$

Portanto, para um processo arbitrário, temos

$$T \Delta S \geq \Delta Q, \quad (41)$$

a igualdade sendo válida para processos reversíveis.

Uma outra consequência desse resultado é que a entropia de um sistema isolado não pode diminuir em qualquer processo espontâneo. Imaginemos um processo espontâneo no qual o sistema passa do estado  $A$  para o estado  $B$ . Como o sistema está isolado temos  $\Delta Q = 0$  e

$$\int_A^B dS \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} = 0,$$

ou

$$S(B) - S(A) \geq 0. \quad (42)$$

Como um processo espontâneo tende a levar o sistema para o equilíbrio, concluímos que o estado de equilíbrio de um sistema isolado é o estado de máxima entropia.

**Expansão Isotérmica Reversível de um Gás Ideal.** Um mol de gás ideal que se expande reversivelmente de um volume  $V_1$  para um volume  $V_2$ , a temperatura  $T$  constante, absorve uma quantidade de calor dada por

$$\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Portanto,

$$\Delta S_{\text{gás}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

O reservatório térmico cede calor  $\Delta Q$  para o gás, logo,

$$\Delta S_{\text{reservatório}} = -\frac{\Delta Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

A variação de entropia do sistema e da vizinhança é portanto zero. Uma quantidade de trabalho

$$W = \Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

pode ser usada para comprimir o gás novamente, pois o processo é reversível.

**Expansão Livre de um Gás Ideal.** Os estados inicial e final são os mesmos da expansão reversível anterior, logo  $\Delta S_{\text{gás}}$  é a mesma, pois  $S$  é uma função de estado,

$$\Delta S_{\text{gás}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

O processo é adiabático. Como nenhum calor é cedido para o reservatório,

$$\Delta S_{\text{reservatório}} = 0,$$

o que leva a um aumento da entropia do sistema e da vizinhança em conjunto,

$$\Delta S_{\text{total}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Em comparação com o caso anterior, uma quantidade de energia útil

$$W = T \Delta S_{\text{total}}$$

foi “perdida”. Este exemplo ilustra como a irreversibilidade é marcada por não utilização de energia como trabalho útil e pelo aumento da entropia do sistema total em consideração.

## 14 A Formulação de Gibbs da Segunda Lei

A segunda lei da termodinâmica introduz a *entropia*  $S$  como uma variável de estado extensiva e afirma que, para um processo infinitesimal reversível a temperatura  $T$ , o calor transferido é dado por

$$\vec{d} Q_{\text{rev}} = T dS, \quad (43)$$

enquanto para um processo irreversível,

$$\vec{d} Q_{\text{irrev}} \leq T dS. \quad (44)$$

Considerando apenas estados de equilíbrio termodinâmico, podemos usar a equação (43) com a entropia  $S$  sendo o deslocamento generalizado correspondente à força  $T$ . Essa formulação da segunda lei é devida a Gibbs.

## 15 O postulado de Nernst

Seguimos aqui o excelente livro de Callen.

### O postulado de Nernst, e os princípios de Thomsen e Berthelot

Um aspecto da termodinâmica clássica permanece, as consequências do postulado que a entropia se anula na temperatura zero. Esse postulado foi primeiro enunciado por Walther Nernst em 1907 de forma um pouco menos restritiva, afirmando apenas que a *variação* da entropia em qualquer processo isotérmico se aproxima de zero, à medida que a temperatura se aproxima de zero. A afirmação que adotamos aqui surgiu várias décadas após o trabalho de Francis Simon e a formulação de Max Planck. Contudo, é conhecido como postulado de Nernst. É frequentemente chamado “terceira lei” da termodinâmica.

Diferente dos outros postulados, o postulado de Nernst não é integral para a estrutura completa da teoria termodinâmica. Tendo desenvolvido a teoria quase completamente, podemos simplesmente acrescentar o postulado de Nernst. Suas implicações se referem completamente à região de baixa temperatura, próximo de  $T = 0$ .

As origens históricas do teorema de Nernst são informativas, repousam no “princípio de Thomsen e Berthelot”, uma regra empírica, não rigorosa, com a



qual químicos têm predito há bastante tempo o estado de equilíbrio de sistemas químicos reativos.

Consideremos um sistema mantido a temperatura e pressão constantes, como em contato com a atmosfera ambiente, e liberado de vínculos, como uma mistura de dois reagentes químicos previamente separados. De acordo com a regra empírica de Thomsen e Berthelot, o estado de equilíbrio para o qual o sistema se dirige é tal que os processos que ocorrem fornecem o maior fluxo de calor, ou, em linguagem usual, “o processo realizado é o mais exotérmico”.

O enunciado formal dessa regra empírica é mais convenientemente colocado em termos de entalpia. Lembramos que em um processo isobárico a entalpia age como um potencial para o calor, de modo que o fluxo de calor é,

$$\text{fluxo de calor} = H_{\text{inicial}} - H_{\text{final}}. \quad (45)$$

O enunciado de Thomsen e Berthelot, portanto, é equivalente ao enunciado que o estado de equilíbrio é o que maximiza  $H_{\text{inicial}} - H_{\text{final}}$ , ou minimiza  $H_{\text{final}}$ .

O critério *próprio* de equilíbrio a temperatura e pressão constantes é, claro, a minimização do potencial de Gibbs. Por que então esses dois critérios diferentes fornecem previsões semelhantes a baixas temperaturas? Até mesmo algumas vezes próximo da temperatura ambiente?

Em um processo isotérmico,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (46)$$

de modo que em  $T = 0$  as variações no potencial de Gibbs e na entalpia são iguais, com  $\Delta S$  finito. Mas isso não é suficiente para explicar porque elas permanecem aproximadamente iguais em um intervalo de temperatura não desprezível. Dividindo por  $T$ ,

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S. \quad (47)$$

Vemos da equação (24) que  $\Delta H = \Delta G$  em  $T = 0$ , portanto o lado esquerdo de (25) é indeterminado se  $T \rightarrow 0$ . O valor limite é obtido diferenciando o numerador e o denominador separadamente, pela regra de L'Hopital,

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{T=0} - \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_{T=0} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S. \quad (48)$$

Supondo que,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0, \quad (49)$$

foi garantido por Nernst que  $\Delta H$  e  $\Delta G$  têm as mesmas inclinações iniciais (figura 9), e portanto a variação na entalpia é muito aproximadamente igual à variação no potencial de Gibbs em um intervalo de temperatura considerável.

O enunciado de Nernst, que a *variação* na entropia  $\Delta S$  se anula em qualquer processo reversível isotérmico, na temperatura zero, pode ser reformulado: *A isoterma  $T = 0$  é também uma isentrópica* (ou adiabática). Essa coincidência é mostrada na figura 10.

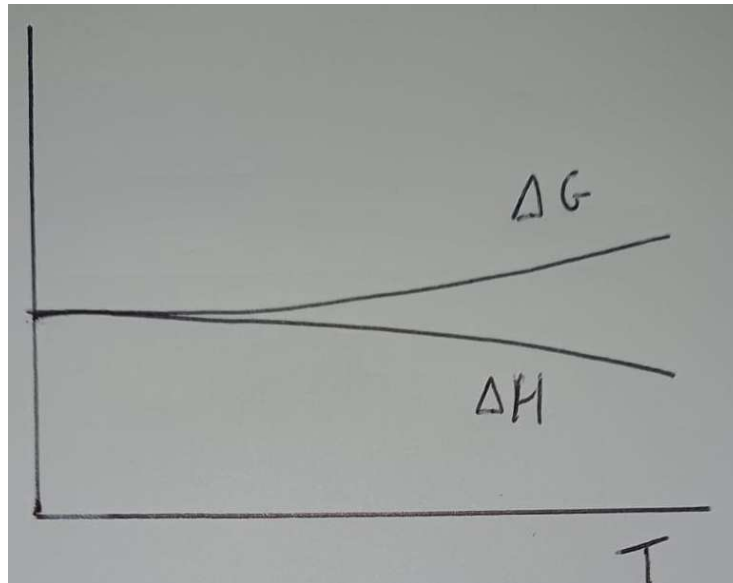


Fig. 9. Ilustrando o princípio de Thomsen e Berthelot.

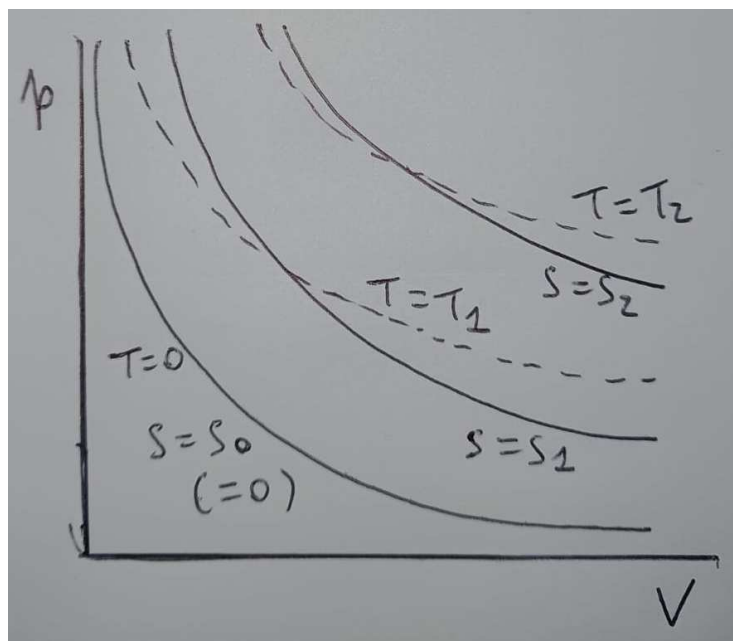


Fig. 10. Isothermas e isentrópicas (adiabáticas) próximo de  $T = 0$ .

O enunciado de Planck atribui um valor particular para a entropia: *A isotérmica  $T = 0$  coincide com a adiabática  $S = 0$ .*

No contexto da termodinâmica não há a priori significado para o valor absoluto da entropia. O enunciado de Planck tem significado apenas na interpretação da mecânica estatística. Escolhemos a forma de Planck do postulado em lugar da de Nernst devido principalmente a isso, em vez de por qualquer conteúdo termodinâmico adicional.

As “entropias absolutas” tabuladas para vários gases e outros sistemas na literatura, fixam a escala da entropia baseado na forma de Planck do postulado, em vez da de Nernst.

### Capacidades térmicas e outras derivadas a baixa temperatura

Um número de derivadas se anula em temperatura nula, por razões ligadas ao postulado de Nernst.

Consideremos primeiro uma variação na pressão em  $T = 0$ . A variação na entropia deve se anular em  $T \rightarrow 0$ . A consequência imediata é,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0, \quad (T \rightarrow 0), \quad (50)$$

em que usamos uma relação de Maxwell. Segue que a expansividade térmica se anula em temperatura nula,

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0, \quad (T \rightarrow 0). \quad (51)$$

Substituindo a pressão pelo volume na equação (28),  $(\partial S/\partial V)_T$  se anulando implica, usando novamente uma relação de Maxwell,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, \quad (T \rightarrow 0). \quad (52)$$

As capacidades térmicas são um assunto mais delicado. Se a entropia não apenas se aproxima de zero a temperatura zero, mas *se a entropia se aproxima de zero com uma derivada finita*  $(\partial s/\partial T)_V$ , então,

$$c_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, \quad (T \rightarrow 0), \quad (53)$$

e semelhantemente, se  $(\partial s/\partial T)_p$  é finito,

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0, \quad (T \rightarrow 0). \quad (54)$$

Na figura ... tanto  $\Delta G$  como  $\Delta H$  foram desenhados com inclinação zero, enquanto as equações (26) e (27) requerem apenas que  $\Delta G$  e  $\Delta H$  tenham a *mesma* inclinação. O fato que elas tem inclinação zero é uma consequência da equação (32) e do fato de a derivada de  $\Delta H$  em relação à temperatura ser exatamente  $n\Delta c_p$ .

O fato de  $c_p$  e  $c_V$  se anularem, e as inclinações nulas de  $\Delta G$  e  $\Delta H$ , parece em geral ser verdadeiro. Contudo, enquanto o fato de  $\beta$  se anular em  $T = 0$  é uma consequência direta do postulado de Nernst, o fato de  $c_V$  e  $c_p$  se anularem é um fato experimental, sugerido pelo postulado de Nernst, mas não requerido por ele.

Finalmente, notamos que as equações acima possuem formas análogas para outros sistemas, como um sistema magnético, em que  $p$  é substituída por  $B_e$ , por exemplo.

## A “inatingibilidade” do zero absoluto

Frequentemente é afirmado que, como uma consequência do postulado de Nernst, o zero absoluto da temperatura não pode ser alcançado por qualquer processo fisicamente realizável. Temperaturas de  $10^{-3}$  K são razoavelmente comuns em laboratórios criogênicos. Temperaturas de  $10^{-7}$  K têm sido alcançadas. E não há nenhuma razão para acreditarmos que temperaturas de  $10^{-10}$  K, ou menos, sejam fundamentalmente inacessíveis. A questão de se o estado com temperatura *precisamente* zero pode ser realizado por qualquer processo ainda não descoberto, pode ser uma questão não física, levantando problemas sobre isolamento térmico absoluto, e de precisão na medida da temperatura. O teorema que segue do postulado de Nernst é mais modesto. Ele afirma que *nenhum processo reversível adiabático partindo de uma temperatura não nula, pode possivelmente levar o sistema para temperatura zero*. Isto é, de fato, uma reafirmação do postulado de Nernst que a isoterma  $T = 0$  é coincidente com a adiabática  $S = 0$ . Então, a isoterma  $T = 0$  não pode ser interceptada por qualquer *outra* adiabática.

## References

- [1] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill (1968).
- [2] E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover (1956).
- [3] Wangsness, *Electromagnetic Fields*, p. 372.
- [4] Callen, *Thermodynamics*.
- [5] Reif, *Fundamentals of Thermal Physics*.
- [6] Huang, *Statistical Mechanics*.
- [7] E. A. Gugenheim, *Boltzmann Distribution Law*, Interscience Publishers, Inc., New York (1955).
- [8] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, 1966.
- [9] L. Tisza, *Generalizes Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, 1966.
- [10] H. E. Stanley, *Introduction do Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press, New York and Oxford, 1971
- [11] P. Pfeuty and G. Toulouse, *Introduction to the Renormalization Group and Critical Phenomena*, John Wiley and Sons, NY, 1971.