

“

Entropia

A entropia é uma grandeza que caracteriza uma propriedade da natureza, que é o sentido do tempo, como o vivenciamos em nosso planeta.

O Sol que nos aquece e ilumina nasce e se põe todos os dias; a Lua segue incessantemente seu ciclo de nova-crescente-cheia-minguante; as constelações do zodíaco percorrem o mesmo percurso no céu noturno, ao longo do ano; no litoral, as marés se repetem regularmente duas vezes ao longo do dia; o ipê amarelo floresce todo mês de setembro... Apesar desses ciclos astronômicos e naturais, alguns dos quais usamos para marcar nosso tempo, todo o resto que conhecemos tem início e fim: a semente brota, vira uma plantinha, cresce e vira uma árvore, mas o processo inverso não acontece; os rios correm para o mar, levando sais minerais, “salgando” o mar; os grandes picos, formados em épocas ancestrais, vão se achatando ao longo do tempo, por meio dos ventos e outras intempéries; o ovo vira pintinho, mas se quebra, não se refaz; um pêndulo colocado para oscilar, vai perdendo amplitude até parar; os minérios, localizados em apenas certas regiões da Terra, são extraídos e espalhados pela Terra inteira.

Os físicos, ainda quando eram filósofos da natureza, inventaram uma grandeza que pudesse caracterizar e mensurar essa tendência da natureza, que Clausius denominou *entropia*, que em grego significa transformação. O conceito foi construído e desenvolvido no âmbito do estudo dos processos térmicos, e por isso é estudado no interior do tema denominado Termodinâmica.

entropia no livro didático atual

Em muitos livros didáticos, afirma-se a existência, para sistemas termodinâmicos, de uma função entropia S , definida matematicamente por

$$dS \equiv \frac{dQ}{T}, \quad (1)$$

que, em palavras, significa que a função entropia é definida por sua diferença, igual ao calor recebido pelo sistema dividido por sua temperatura absoluta.

Qual seu significado físico?

Na ausência de um significado físico “óbvio”, podemos explorar um pouco o significado desta definição para um caso específico: o gás ideal.

Entropia do gás ideal O gás ideal é o sistema modelo básico para investigar a descrição termodinâmica da natureza, assim como um corpo em queda livre ou o sistema massa-mola representam modelos para descrever a teoria do movimento da natureza.

Para fluidos, podemos reescrever (1) em termos da variação de sua energia interna U , através daquilo que costuma representar a 1ª lei da termodinâmica, que expressa o calor Q como uma forma de energia, comum a outras formas de energia, incluída aí a energia de movimento. Então

$$dU_{\text{sistema fluido}} = dQ_{\text{recebido pelo sistema}} - dW_{\text{realizado pelo sistema}} \quad (2)$$

para um fluido, que pode se expandir, empurrando o meio externo e realizando trabalho $dW = Fdx = pdV$. Para um gás ideal monoatômico,

$$pV = nRT \quad \text{e} \quad U = \frac{3}{2}nRT, \quad (3)$$

“

sendo p a pressão, T a temperatura absoluta, n o número de mols e R uma constante, independente da substância específica que constitui o gás.

Substituindo (3) em (2) e (2) em (1), obtemos

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = \frac{dU_{\text{sistema fluido}} + dW_{\text{realizado pelo sistema}}}{T} = \frac{3}{2}nR \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV.$$

A equação nos diz que a entropia de um gás ideal pode aumentar sob duas circunstâncias: se sua temperatura T aumenta, ou se seu volume V aumenta.

Se integramos esta expressão, obtemos

$$S(T, V, n) = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V + cte.$$

Que função é esta? O que ela descreve?

A descrição em termos das moléculas do gás pode nos dar algumas pistas.

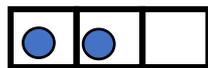
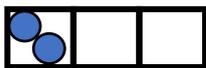
Entropia microscópica Os livros texto também apresentam uma outra expressão matemática para a entropia, denominada estatística. A entropia estatística S de um sistema isolado é dada pela expressão

$$S = k_B \ln \Omega,$$

em que Ω é o número de possíveis configurações (ou estados microscópicos) do sistema. Qual o significado físico desta expressão? Vale a pena notar que há uma expressão logarítmica, o que nos lembra a entropia termodinâmica do gás ideal.

Vamos então analisa-la para o gás ideal. Para isso, precisamos definir o que é o número de estados microscópicos de um gás ideal? Considerando um gás constituído por N átomos, a descrição mecânica é aquela em que dizemos onde está cada átomo (posições $\{\vec{r}_i\}, i = 1, 2, \dots, N$) e qual a velocidade de cada um (velocidades $\{\vec{v}_i\}, i = 1, 2, \dots, N$). Este é o estado microscópico do gás. Um estado específico, em um instante qualquer t , é dado pelo conjunto de posições e velocidades que os átomos do gás apresentam no instante t . Ao longo do tempo, o gás “passeia” por diferentes estados microscópicos, dados por diferentes conjuntos de posição e velocidade. O número de estados microscópicos possíveis de um sistema é o número total de conjuntos de posições e velocidades.

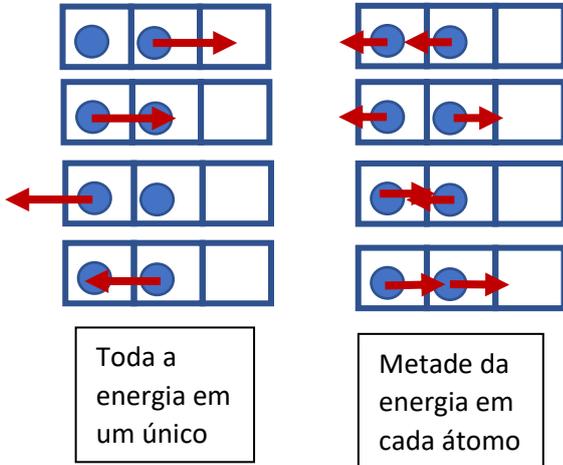
Um exemplo simples Imagine um gás constituído por 2 átomos contido em um volume que pode ser dividido em V células, com energia total igual a 2ε , que pode ser dividida em módulos de ε . Quais são os conjuntos possíveis de posição? E quais os arranjos possíveis de distribuição de energia?



Há seis maneiras de distribuir espacialmente os 2 átomos. Ou seja, há 6 arranjos possíveis para a distribuição espacial dos átomos.

”

Agora vamos pensar na distribuição de energia entre estes átomos. Como a energia 2ε pode ser dividida em módulos de ε , temos duas possibilidades: ou um átomo tem toda a energia 2ε , ou cada átomo tem energia ε . No gás ideal essa energia é cinética. Devemos então pensar nas velocidades possíveis. Como o sistema é unidimensional, as velocidades têm duas orientações possíveis.



Para o mesmo arranjo de posições,

- há 2 possibilidades para a distribuição de energia: toda energia em um átomo, ou metade da energia em cada átomo.
- o vetor velocidade pode estar para a esquerda ou para a direita

inspecionando as situações possíveis, verificamos que há 8 arranjos possíveis de velocidade.

“

Para cada arranjo de posições dos átomos, temos o mesmo número de arranjos de velocidade. Generalizando o que aprendemos neste exemplo simples, podemos escrever o número total de estados microscópicos como o produto entre o número de arranjos de posição e o número de arranjos de energia/velocidade:

$$\Omega = \Omega_{\text{posição}} \Omega_{\text{energia/velocidade}}$$

Utilizando este resultado, temos para a entropia estatística

$$S = k_B \ln \Omega_{\text{energia/velocidade}} + k_B \ln \Omega_{\text{posição}}.$$

Se compararmos com a expressão que obtivemos para a entropia termodinâmica do gás ideal,

$$S(T, V, n) = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V + cte,$$

podemos fazer alguma associação, já que

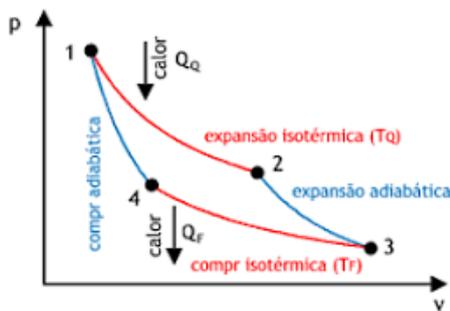
- tanto o primeiro termo da entropia estatística, quanto o primeiro termo da entropia termodinâmica envolvem o logaritmo de uma grandeza associada à energia molecular, que é a energia cinética, cujo valor médio é dado pela temperatura!
- tanto o segundo termo da entropia estatística quanto o segundo termo da entropia termodinâmica envolvem o logaritmo de uma grandeza associada à distribuição espacial das partículas, já que as partículas estão distribuídas no volume V .

Para completar nossa análise, faltaria estabelecer relações

- entre $\Omega_{\text{energia/velocidade}}$ e a temperatura T
- entre $\Omega_{\text{posição}}$ e o volume V

mas deixaremos isso para outro momento. Aqui a ideia era perceber que há uma relação estreita entre as duas entropias.

A entropia termodinâmica e o ciclo de Carnot A expressão matemática para a entropia termodinâmica foi desenvolvida a partir do ciclo de Carnot por Clausius, no século XIX.



Neste ciclo ideal, no sentido de não-real nesse caso, o calor é igual ao trabalho nas etapas isotérmicas ($dU = dQ - dW = 0$), portanto

$$Q_Q = W_{1 \rightarrow 2} = nRT_Q \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$Q_F = W_{3 \rightarrow 4} = nRT_F \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

“

E ainda, nas etapas adiabáticas (sem troca de calor), temos $dU = -dW$ ($dQ = 0$). Então, para o gás ideal (real, nesse caso!),

temos $dU = \frac{3}{2}nRdT$ e $-pdV = -\frac{nRT}{V}dV$. Reescrevemos a equação para a variação de energia interna na forma

$$\frac{3}{2}nRdT = -\frac{nRT}{V}dV.$$

Para integrar a equação entre os volumes e temperaturas iniciais e finais, é necessário separar as variáveis:

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

Para a expansão adiabática, temos

$$\int_{T_Q}^{T_F} \frac{3}{2} \frac{dT}{T} = -\int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} \rightarrow \frac{3}{2} \ln \frac{T_F}{T_Q} = \ln \frac{V_3}{V_2}$$

e para a compressão adiabática, temos,

$$\int_{T_F}^{T_Q} \frac{3}{2} \frac{dT}{T} = -\int_{V_4}^{V_1} \frac{dV}{V} \rightarrow \frac{3}{2} \ln \frac{T_Q}{T_F} = \ln \frac{V_1}{V_4}.$$

Como consequência,

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = -\ln \frac{V_1}{V_4} \rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

Das transformações isotérmicas, temos

$$\frac{Q_Q}{Q_F} = \frac{T_Q \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_F \ln \frac{V_4}{V_3}}$$

que, devido às relações entre volumes obtidas nas transformações adiabáticas, fica

$$\frac{Q_Q}{Q_F} = -\frac{T_Q}{T_F} \rightarrow \frac{Q_Q}{T_Q} + \frac{Q_F}{T_F} = 0.$$

A última equação permite escrever, para o ciclo de Carnot de um gás ideal a equação integral

$$\oint_{\text{ciclo}} \frac{dQ}{T} = 0$$

Clausius: função desagregação

Leiam a introdução e os parágrafos 1 e 2 do texto de Clausius e verifiquem se a abordagem dele é termodinâmica ou estatística. Discutam essa questão, utilizando trechos do texto de Clausius.