

Tópicos de História da Física Clássica

2023



ENTROPIA – o surgimento do conceito com Clausius

Clausius criou o conceito de entropia e inventou o termo para este conceito. Clausius, desde o princípio, pensava no papel dos átomos.

No entanto, no curso básico de Física, as descrições microscópica e macroscópica costumam ser ensinadas separadamente. Para compreender a forma como Clausius apresentou o conceito, é interessante olhar para o conceito de forma integrada, ou seja, pensando nas grandezas macroscópicas, como volume e temperatura, e, paralelamente, nas grandezas microscópicas, como posições e velocidades das moléculas.

Termoestatística básica – o conceito ENTROPIA

Visão macroscópica

Define-se entropia de um sistema, matematicamente, em termos de uma variação de uma função S dada por:

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

em que dQ é o calor recebido pelo sistema, e T é a temperatura absoluta do sistema que recebe este calor, em uma transformação ideal (reversível). Então a entropia do sistema aumenta, quando ele recebe calor, e diminui, se ele perde calor. Permanece a mesma, em processos em que os sistema não troca calor com o meio.

Vamos ver como varia a entropia do gás ideal em diversos processos. Para fazer esta análise, pe preciso lembrar que o gás ideal tem propriedades termo-mecânicas dadas por

$$PV = nRT \quad \text{e} \quad \Delta E = nc_V \Delta T.$$

Na última expressão, E é a energia interna do gás, e c_V é seu calor específico a volume constante. Então, se uma certa quantidade de gás ideal recebe calor,

- ➔ este calor pode conduzir a um aumento de temperatura e, portanto, de energia interna, e/ou à realização de trabalho
- ➔ se não há variação de temperatura, a energia interna se mantém constante, todo calor se transforma em trabalho

- se não há variação de volume, não há trabalho realizado, e todo o calor se transforma em variação de temperatura e, portanto, de energia interna
- na ausência de transferência de calor, ainda assim, pode haver realização de trabalho pelo gás, às custas de diminuição de sua energia interna.

Podemos descrever estes processos matematicamente, se levarmos em conta as formas de transformação de energia em um gás:

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = \frac{dE_{\text{recebido pelo gás}} - dW_{\text{realizado pelo gás}}}{T}, \quad \text{TE-(2)}$$

- (i) Processo isotérmico: se a temperatura se mantém constante, não há variação da energia interna do gás

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = \left(\frac{dE + pdV}{T} \right)_{T \text{ constante}} = \frac{p dV}{T} = \frac{nRT/V dV}{T} = \frac{nR dV}{V}$$

- (ii) Processo isocórico: se o volume se mantém constante, não há trabalho realizado (pelo gás ou sobre o gás), e o calor recebido aumenta a energia interna e a temperatura

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = \left(\frac{dE + pdV}{T} \right)_{V \text{ constante}} = \frac{dE}{T} = \frac{nc_V dE}{E} = \frac{nc_V dE}{E}$$

- (iii) Processo adiabático (sem troca de calor): se não o sistema não recebe nem perde calor, há variação da energia interna às custas do trabalho realizado

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = \left(\frac{dE + pdV}{T} \right)_{Q=0} = 0 \quad \leftrightarrow \quad dE = -pdV$$

- (iv) Processo isobárico (pressão constante):

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = \left(\frac{dE + pdV}{T} \right)_{P \text{ constante}} = \frac{n c_V dE}{E} + \frac{nR dV}{V}$$

Em todos estes processos, vemos que, quando há variação da entropia, ela se realiza por variação de volume e/ou de temperatura (ou de energia interna, que é proporcional à temperatura). E a relação é sempre logarítmica:

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = \left(\frac{dE + pdV}{T} \right) = \frac{n c_V dE}{E} + \frac{nR dV}{V} \quad \text{TE-(3)}$$

portanto

$$\int_{S_0}^S dS = \int_{E_0}^E \frac{n c_V dE}{E} + \int_{V_0}^V \frac{nR dV}{V} = n c_V \ln E + nR \ln V + n c_V \ln E_0 + nR \ln V_0$$

$$S = n c_V \ln E + nR \ln V + \text{constante} \quad \text{TE-(4)}$$

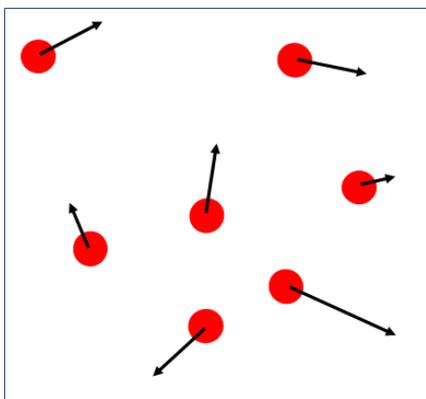
Visão macroscópica

Define-se entropia como a medida de “desordem”. “Desordem” tem um significado muito bem definido na teoria física: trata-se do número de possibilidades de distribuir a energia do sistema entre as partículas que o compõem multiplicado pelo número de possibilidades de distribuir as partículas do sistema no volume que o contém.

Matematicamente, escrevemos

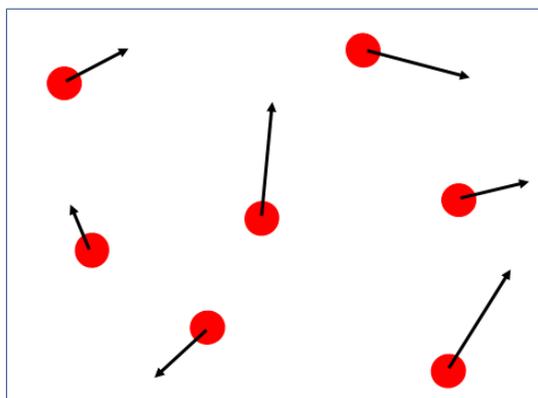
$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln[\Omega_{energias} \times \Omega_{posições}]. \quad \text{TE-(5)}$$

Um exemplo pode ajudar a pensar:



Volume menor, energia menor

- Menor número de arranjos espaciais, $\Omega_{posições}$
- Menor número de maneiras de distribuir energia $\Omega_{energias}$



volume maior, energia maior

- Maior número de arranjos espaciais, $\Omega_{posições}$
- Maior número de maneiras de distribuir energia $\Omega_{energias}$

As duas descrições, a termodinâmica e a estatística, envolvem volume e energia. Matematicamente, as duas envolvem o logaritmo de uma função do volume e de uma função da energia. No caso da descrição estatística, esta só faz sentido se pensarmos em moléculas, ou seja, na constituição molecular do gás.

Como será que pensou o inventor do conceito?
