



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

## III. Entropia e Pressão

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

## III. Entropia e Pressão

Marcos Moura

Carlos Eduardo Aguiar

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.

### 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:

$$p = \frac{F}{A}. \quad (1)$$

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.

## 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 1 mostra uma relação típica entre a entropia e o volume.

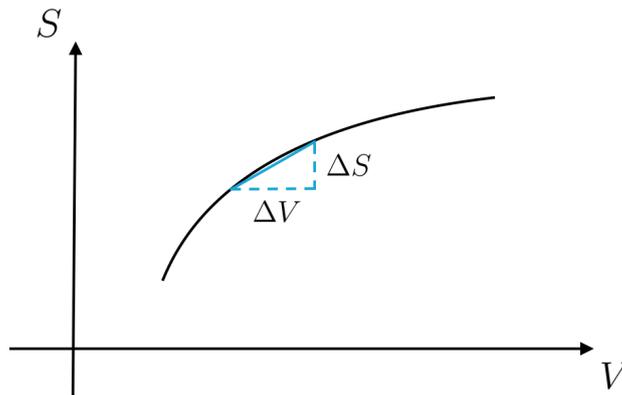


Figura 1: Gráfico da entropia ( $S$ ) em função do volume ( $V$ ) de um sistema termodinâmico. A pressão é dada pela inclinação da curva e pela temperatura:  $p/T = \Delta S/\Delta V$ .

A definição termodinâmica da pressão  $p$  é

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (2)$$

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

$$p = T \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (3)$$

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 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 2.

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 (2),

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

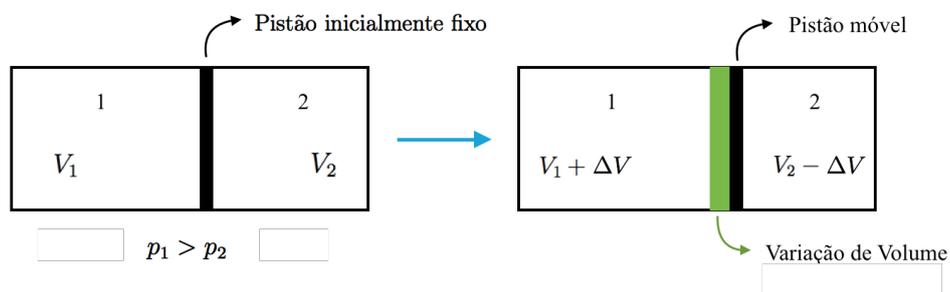


Figura 2: À esquerda, sistema composto por dois gases a diferentes pressões separados por um pistão inicialmente travado. À direita, sistema com o pistão destravado. A variação de volume na parte 1 é  $\Delta V$  e na parte 2 é  $-\Delta V$ .

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.

## 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.

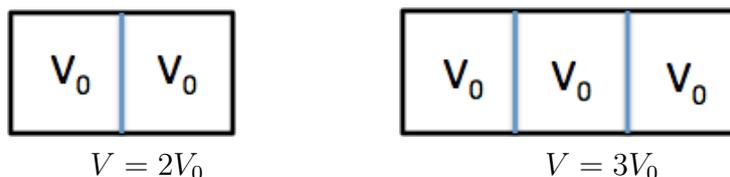


Figura 3: O recipiente do gás ideal, com duas e três unidades de volume  $V_0$ .

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 como

$$\Omega(V) = \left( \frac{V_{total}}{V_0} \right)^N. \quad (4)$$

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

$$S(V) = Nk \ln V + C, \quad (5)$$

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 (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

$$\ln(1 + x) \approx x, \quad (6)$$

válida para  $x$  pequeno (como pode ser observado na tabela 1). Com isso obtemos

$$\frac{p}{T} = Nk \frac{1}{V}, \quad (7)$$

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

$$pV = NkT. \quad (8)$$

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:

$$pV = nRT. \quad (9)$$

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