

# Análise dinâmica da tendência para o equilíbrio num modelo simples: a 2ª Lei de Newton $f=ma$ e a 2ª Lei da Termodinâmica $dS \geq 0$

Rodrigo de Abreu

Departamento de Física e Centro de Electrodinâmica,  
Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal

## Resumo

Neste artigo estabelecem-se as equações que permitem relacionar a tendência para o equilíbrio obtida por aplicação da 2ª Lei de Newton com a 2ª Lei da Termodinâmica. Esta análise permite, de uma forma simples e directa, relacionar a condição final de equilíbrio correspondente à aceleração e velocidade nulas (equilíbrio mecânico estático) com a estacionaridade da entropia (equilíbrio termodinâmico). Através da introdução do conceito de pressão dinâmica determinam-se a origem, significado e condições de validade de algumas aproximações da Termodinâmica.

## 1. Introdução

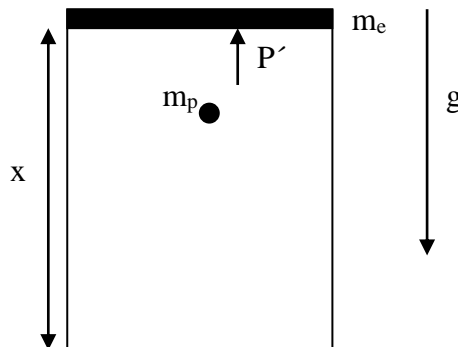
A tendência para o equilíbrio num modelo unidimensional foi anteriormente estabelecida [1]. O modelo então utilizado e ao qual novamente nos referimos, é constituído por um gás ideal clássico. As partículas do gás deslocam-se perpendicularmente a um êmbolo, que confina o gás. O gás e o êmbolo estão inseridos num cilindro cujas paredes reflectem as partículas elasticamente. O êmbolo move-se devido á aceleração da gravidade e á acção devida ás colisões das partículas. As partículas movem-se sem exercerem qualquer força de interacção entre si movendo-se paralelamente umas às outras, apenas colidindo com o êmbolo e com o fundo do cilindro. É nestas colisões com o êmbolo que emerge o mecanismo de interacção origem do atrito interno, que leva o êmbolo á posição final de equilíbrio [1]. Movendo-se as partículas com uma velocidade muito superior à velocidade do êmbolo verifica-se, por unidade de tempo, um elevado numero de colisões das partículas com o êmbolo. Estas colisões originam uma pressão. Quando o êmbolo está em movimento esta pressão é uma pressão dinâmica. De facto, se o êmbolo se deslocar no sentido do aumento de volume com uma velocidade diferente de zero, a pressão é ligeiramente inferior à pressão estática, a pressão sobre o êmbolo em repouso. Se o êmbolo comprimir o gás a pressão dinâmica é ligeiramente superior à pressão estática. O movimento do êmbolo submetido a esta pressão dinâmica e ao peso determina-se a partir da 2ª Lei de Newton. Esta equação do movimento tem um ponto assintoticamente estável, o ponto de equilíbrio do êmbolo [1]. Deste resultado, a tendência para o equilíbrio obtida por aplicação da 2ª Lei de Newton, conclui-se que a energia interna para um mesmo volume (quando o êmbolo regressa a um determinado volume) é superior ao valor anteriormente assumido para esse mesmo volume [2]: a energia mecânica do êmbolo degrada-se em energia interna,  $U$ , do gás. Deste facto podemos escrever  $U=U(V,S)$ ,  $dU \geq 0$ ,  $dS \geq 0$ . Somos conduzidos dessa forma à Segunda Lei da Termodinâmica, isto é, a variação de entropia,  $S$ , de um Sistema (conjunto de sub-sistemas e portanto térmicamente isolado, no caso presente o gás) é positiva ou nula [2]. A variação de entropia nula define a transformação reversível, que corresponde ao limite de um movimento extremamente lento, em equilíbrio, em que globalmente se pode regressar a valores anteriormente

assumidos - quando o êmbolo regressa a uma posição anterior a energia interna regressa ao valor anterior, não havendo variação de entropia.

No presente artigo, e tendo como base o mesmo modelo simplificado inicialmente referido, pretende-se estabelecer a ligação entre a descrição dinâmica permitida pela 2ª lei de Newton e as equações da termodinâmica, em particular a equação da variação da entropia. Na secção 2 mostra-se como a distinção entre pressão estática e pressão dinâmica conduz à necessidade de introduzir uma grandeza que se identifica com a entropia tradicional da Termodinâmica, concluindo-se que durante o regime dinâmico essa quantidade varia monotonicamente definindo a tendência para o equilíbrio. Na secção 3 é-se conduzido à equação dos gases ideais clássicos (“gases perfeitos”) e determina-se a entropia em função da temperatura e do volume. Na secção 4 estabelece-se a equação da variação da entropia ao longo do tempo, a qual será utilizada na simulação do regime dinâmico apresentada no Apêndice I. Mostra-se ainda como os resultados obtidos no modelo simplificado permitem esclarecer as condições de validade de certas aproximações por vezes utilizadas na análise termodinâmica de situações mais complexas. No Apêndice I deduz-se a equação do regime dinâmico do sistema por aplicação da 2ª lei de Newton, considerando que o movimento do êmbolo é determinado pela pressão dinâmica e pela acção gravítica, e apresentam-se os resultados da simulação numérica que evidenciam a tendência para o equilíbrio. No Apêndice II analisam-se as condições de validade da aproximação da pressão dinâmica pela pressão estática e as consequências desta aproximação na formulação do 1º Princípio da Termodinâmica.

## 2. A 2ª Lei de Newton, a pressão dinâmica e a tendência para o equilíbrio.

Consideremos a fig. 1:



**Fig. 1**

A pressão  $p'$  é a pressão dinâmica sobre o êmbolo diferente da pressão estática  $p$  correspondente à pressão que o gás exerceria sobre o êmbolo em repouso. A área do êmbolo é unitária e portanto o volume  $V$  do gás é numericamente igual a  $x$ , a altura do embolo. A massa do êmbolo é  $m_e$ , e a aceleração da gravidade é  $g$ . Note-se que se existisse gás do outro lado do êmbolo a pressão sobre o êmbolo seria a diferença das pressões (estáticas ou dinâmicas).

A 2ª Lei de Newton permite escrever

$$m_e \ddot{x} = p' - m_e g \quad (1)$$

Dado que a pressão dinâmica  $p'$  sobre o êmbolo depende do sentido do movimento do êmbolo, sendo superior ou inferior à pressão estática  $p$  conforme o êmbolo se desloque “contra” o gás ou “a favor” do gás, o êmbolo vai mover-se trocando energia com as partículas do gás de uma forma assimétrica (este processo é objecto de um tratamento quantitativo com simulação numérica no Apêndice I). Para compreender qualitativamente que assim é, basta notar o seguinte:

1. A energia das partículas do gás é essencialmente cinética (sem perda de generalidade desprezamos a energia potencial gravitacional) [1]. A soma das energias cinéticas das partículas é a energia interna do gás,  $U$ .

2. A energia que o êmbolo troca com o gás ao longo do movimento, vai-se distribuindo pelas diversas partículas, podendo distribuir-se de múltiplas maneiras dependentes da distribuição no tempo e no espaço que define colectivamente o movimento do gás [1].

3. Quando o êmbolo está num movimento ascendente (contrário à aceleração  $g$ ) a pressão dinâmica é inferior à pressão estática que se exerceria sobre o êmbolo se este estivesse em repouso. Quando o êmbolo está num movimento descendente (no sentido da aceleração  $g$ ) a pressão dinâmica é superior à pressão estática que se exerceria sobre o êmbolo se este estivesse em repouso. Portanto a energia que o gás cede ao êmbolo é inferior à energia que o êmbolo cede ao gás. Desta forma a amplitude do movimento do êmbolo vai diminuindo até atingir o repouso (dado o anteriormente afirmado, o êmbolo oscilaria indefinidamente se a pressão sobre o êmbolo em movimento fosse a pressão estática).

Podemos analiticamente exprimir 1., 2., 3., através do Teorema das Forças Vivas (TFV). O trabalho das forças  $dW$  que actuam sobre o êmbolo é a soma do trabalho do peso e da pressão dinâmica do gás, respectivamente  $dW_g$  e  $dW_{p'}$ . Este trabalho é (TFV) igual à variação da energia cinética do êmbolo

$$dW = dE_{cin} = dW_g + dW_{p'}$$

Do princípio de conservação de energia temos que  $U + E_{cin} + E_{pot} = Constante$ , em que  $U$  é a energia do gás,  $E_{cin}$  a energia cinética do êmbolo e  $E_{pot}$  a energia potencial gravitacional do êmbolo. O trabalho da força peso,  $dW_g$ , é simétrico da variação da energia potencial  $dE_{pot}$ . Temos portanto

$$dE_{cin} + dE_{pot} + dU = 0, \quad (2)$$

$$dW = dE_{cin}, \quad (3)$$

$$dW_g = -dE_{pot}, \quad (4)$$

$$dW - dWg + dU = 0, \quad (5)$$

$$dWg + dWp' - dWg + dU = 0, \quad (6)$$

$$dWp' = -dU, \quad (7)$$

isto é, o trabalho da pressão dinâmica é igual ao simétrico da variação da energia do gás. Podemos exprimir este resultado na forma

$$dU = -p'dV \quad (9)$$

em que  $V$  é o volume ocupado pelo gás.

Dado que a pressão dinâmica  $p'$  é superior ou inferior à pressão estática  $p$ , dependendo da variação de volume ser negativa ou positiva, temos que

$$dU = -p'dV \geq -pdV. \quad (10)$$

A variação da energia do gás só é igual a  $-pdV$  no limite em que a velocidade do êmbolo é zero. Tal condição verifica-se quando, a partir duma situação de equilíbrio, em que o peso do êmbolo é igual à pressão estática do gás e o êmbolo não tem energia cinética, se altera progressivamente o peso do êmbolo através do acréscimo de massas infinitesimais, “grãos de areia”. Da relação anterior (10) temos que

$$dU = -pdV + \text{quantidade infinitesimal positiva} \quad (11)$$

*ou nula*

Podemos analiticamente exprimir este resultado introduzindo uma variável  $S$  (na energia interna) [2]

$$U = U(V,S). \quad (12)$$

De (12) temos

$$dU = (\partial U / \partial V)_S dV + (\partial U / \partial S)_V dS. \quad (13)$$

Façamos

$$(\partial U / \partial S)_V = \lambda, \quad (14)$$

e arbitremos  $\lambda > 0$ . Esta arbitrariedade acarreta que durante o regime dinâmico  $dS \geq 0$ , dado (11) e dado que

$$(\partial U / \partial V)_S = -p. \quad (15)$$

A variável  $S$  assim introduzida identifica-se com a tradicional grandeza entropia da Termodinâmica.

À medida que o êmbolo se movimenta o gás vai aumentando de entropia e a amplitude do movimento do êmbolo vai diminuindo até se atingir o repouso. A entropia atinge o máximo compatível com o peso associado ao êmbolo.

### 3. Determinação do estado final de equilíbrio: cálculo da pressão, do volume, de $\lambda$ e de $S$ .

A pressão que o gás exerce sobre o êmbolo em repouso pode facilmente ser calculada. A variação da quantidade de movimento de uma partícula numa colisão com o êmbolo é igual a  $2 m_p v$  (consideremos por simplicidade e sem perda de generalidade que a partícula se movimenta perpendicularmente ao êmbolo com velocidade  $v$ ). Dado que a frequência com que uma partícula colide com o êmbolo é o inverso do tempo entre colisões,  $2 x/v$ , isto é  $v/(2 x)$ , temos que a variação da quantidade de movimento por unidade de tempo é  $2 m_p v v/(2 x)$ ,  $(2/2) m_p v^2/x$ . Para  $N$  partículas a pressão é evidentemente

$$p = N 2 (1/2) m_p v^2 / x, \quad (16)$$

ou seja a pressão de um gás de partículas é

$$p = 2 U/V, \quad (17)$$

dado  $U = N (1/2) m_p v^2$  e  $x = V$ , dado considerarmos a área do êmbolo unitária. Não tendo as partículas todas a mesma velocidade há que calcular o valor médio de  $v^2$ , isto é passamos a ter  $U = N (1/2) m_p \langle v^2 \rangle$ , e se as partículas se moverem em três dimensões a pressão passa a ser evidentemente  $p = 2/3 U/V$ .

Admitamos que no início o êmbolo de massa  $m_e$ , se encontra com velocidade nula e que a energia do gás é  $U_0$ . Após o êmbolo dissipar a diferença de energia potencial entre a altura inicial e final, temos

$$-m_e g \Delta x = \Delta U = 1/2 \Delta(p V), \quad (18)$$

ou

$$-m_e g (V - V_0) = 1/2 (pV - p_0 V_0). \quad (19)$$

Dado que no equilíbrio

$$p = m_e g, \quad (20)$$

as equações (19) e (20) permitem calcular a pressão final de equilíbrio  $p$  e o volume final de equilíbrio  $V$  (ver apêndice II)

Para determinar os valores de  $\lambda$  e de  $S$ , partamos das relações (14) e (15). De  $p = 2 U/V$  temos derivando ambos os membros em ordem a  $S$ , e dado (14),

$$(\partial p / \partial S)_V = 2 (\partial U / \partial S)_V / V = 2 \lambda / V. \quad (21)$$

De (15) temos derivando ambos os membros em ordem a  $S$

$$(\partial^2 U / \partial S \partial V) = - (\partial p / \partial S)_V \quad (22)$$

De (14) temos derivando ambos os membros em ordem a  $V$

$$(\partial^2 U / \partial S \partial V) = (\partial \lambda / \partial V)_S \quad (23)$$

ou seja, comparando (22) e (23)

$$(\partial \lambda / \partial V)_S = - (\partial p / \partial S)_V, \quad (24)$$

e dado (21)

$$(\partial \lambda / \partial V)_S = -2 \lambda / V. \quad (25)$$

De (25) concluímos que ao longo de uma transformação em que  $S$  não varia,

$$d\lambda / \lambda = -2 dV / V. \quad (26)$$

Integrando (26) temos que ao longo de uma isentrópica ( $dS = 0$ )

$$\lambda V^2 = \text{Const.} \quad (27)$$

De  $p = - (\partial U / \partial V)_S = 2 U / V$ , (15) e (17), obtemos da mesma forma

$$UV^2 = \text{Const.} \quad (28)$$

Comparando (27) e (28) obtemos, qualquer que seja  $S$

$$U = A \lambda \quad (29)$$

em que  $A$  é constante para um dado valor de  $S$ . Podemos portanto escrever, de (17) e (29),

$$p = 2 U / V = 2 A \lambda / V \quad (30)$$

ou seja

$$pV = B \lambda \quad (31)$$

em que  $B = 2 A$  é constante ao longo de uma transformação isentrópica ( $dS=0$ ).

Se se admitir que  $B$  é constante, o que constitui uma boa aproximação para um gás ideal clássico [3], podemos calibrar  $\lambda$ . Foi o que empiricamente se admitiu quando se construiu o primeiro termómetro de ar a pressão constante, em que se admitiu uma linearidade entre  $V$  e a *temperatura empírica* (para o ar nas condições *C.N.T.P.*  $B$  é aproximadamente constante quando se muda de isentrópica, dado o ar estar naquelas

condições a comportar-se de acordo com a estatística de Maxwell-Boltzmann como um gás ideal clássico, para a qual a energia do gás é proporcional ao parâmetro  $\lambda$ ). Desta forma temos que o parâmetro  $\lambda$  se pode identificar com a temperatura medida por um termómetro, dado o acordo entre a não variação de  $B$  e a hipótese de uma relação linear entre a temperatura e o volume.

Com esta hipótese, a de que a energia é proporcional a  $\lambda$ , pode-se medir a constante  $B$  e escrever  $B = NK$  em que  $N$  é o número de partículas e  $K$  é uma constante. Se fizermos  $\lambda=T$  (em que  $T$  é a temperatura) temos que nesta nova notação (31) passa a ser

$$pV = N K T. \quad (32)$$

Tendo os valores de  $N$ , de  $K$ , sabendo  $p$  e  $V$  ( de (19) e (20)) sabemos o valor de  $\lambda$ , o valor de  $T$ .

A determinação da variação de  $S$  faz-se com o recurso à equação (13), que agora se pode escrever, atendendo a (15), (14) e que  $\lambda = T$ :

$$dU = -p dV + T dS. \quad (33)$$

De (33) temos

$$dS = (dU + p dV)/T \quad (34)$$

e como de (30) e (32):

$$p = 2 U / V = 2 A T / V = N K T / V, \quad (35)$$

temos

$$A = NK/2, \quad (36)$$

$$U = N K T / 2, \quad (37)$$

$$dS = (1/2) N K dT / T + N K dV / V. \quad (38)$$

Integrando (38) temos

$$S = S_0 + (1/2) N K \ln ( T / T_0 ) + N K \ln ( V / V_0 ). \quad (39)$$

#### **4. A variação de entropia em ordem ao tempo**

De (9) e (33) temos

$$dU = - p \dot{V} dt = - p dV + T dS \quad (40)$$

Durante o movimento do êmbolo temos, de (40)

$$T dS = - (p' - p) dV \quad (41)$$

ou

$$\dot{S} = - (p' - p) \dot{x}/T \quad (42)$$

Para se calcular  $\dot{S}$  é necessário conhecer-se  $p'$  em cada instante. De facto se  $p'$  for conhecido pode determinar-se,  $dx$  através da equação (1),  $dU$  através da equação (9),  $p$  através da equação (17),  $T$  através da equação (32) e finalmente  $\dot{S}$  (*ver apêndice I*).

A pressão dinâmica  $p'$  só em modelos simples como o de um gás ideal clássico [1, 3] ou um gás de fôtons [4] é que pode ser facilmente determinado em função de  $p$ . Mas conceptualmente, a descrição que acabamos de fazer é geral e verifica-se para todos os regimes dinâmicos. Exemplifiquemos com o movimento de uma massa  $m$  a oscilar submetida a acção do peso e à acção da força de uma mola. Em rigor, a força exercida pela mola depende da velocidade da massa que nela se pendurou. A solução correspondente ao movimento oscilatório harmónico linear sem atrito corresponde a se estar a admitir que a força dinâmica é igual à força estática ( $dS = 0$ ), e a admitir que os parâmetros da mola nessa transformação isentrópica, por exemplo  $T$ , não variam.

Embora não seja possível, com generalidade, determinar  $p'$ , a abordagem do problema simplificado baseado no modelo unidimensional, dá indicação clara do que é possível determinar em situações complexas. Através da determinação experimental de coeficientes de variação  $\beta = (1/V) (\partial V/\partial T)_p$  e  $k = - (1/V) (\partial V/\partial p)_T$  é possível, integrando, determinar a equação de estado  $p = p(T, V)$ . Através da determinação experimental de  $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ , para um determinado volume  $V_0$ ,  $C_{V0}$ , determina-se  $dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV$ , dado  $(\partial S/\partial T)_V = (C_V/T)$  e  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ , como é bem conhecido. Desta forma é possível determinar  $U = U(T, V)$ . Desta forma é possível, por exemplo, determinar a situação final de equilíbrio se se souber a descrição no tempo da força exterior (por exemplo o peso constante do êmbolo) (*ver apêndice II*). O trabalho da força exterior entre dois pontos de equilíbrio é igual ao trabalho da força dinâmica entre os mesmos pontos. Esta é uma situação complexa que se pode resolver.

Uma outra aproximação que em determinadas situações pode ser feita é aproximar  $p'$  por  $p$ , o que equivale a desprezar o termo  $TdS$  na equação (33) em face de  $-pdV$  (*ver apêndice II*), *transformação isentrópica*, ou considerando que  $p'$  é  $p$ , considerar que  $TdS$  é a energia trocada com o exterior diferente da parcela  $-pdV$ . Mas o que não é aceitável, nem como uma aproximação, é considerar que o trabalho da força exterior é igual ao trabalho da força interior mesmo que o êmbolo esteja em movimento muito lento, bastando para tal notar, que quando o êmbolo é solto, no exemplo que temos vindo a considerar, a pressão exterior devida ao peso do êmbolo é diferente da pressão interior, embora no arranque as pressões dinâmicas e estática sejam praticamente iguais e o trabalho da força interior possa ser aproximado por  $-pdV$  (*ver apêndice II*). Pode acontecer que, durante parte da trajectória dinâmica se verifique que o trabalho da força interior é aproximadamente dado pelo integral de  $-pdV$ , dado que o integral de  $TdS$  ainda é desprezável (*ver apêndice II*) sem no entanto se verificar igualdade entre os trabalhos elementares da força interior e da força peso. Em transformações reversíveis, contudo, o trabalho da força exterior é, sempre, igual ao trabalho da força interior, dado o êmbolo estar virtualmente sempre em repouso, isto é dado a força exterior ser sempre a menos de uma quantidade infinitesimal igual à força interior ( $dS = 0$ ). Numa transformação em que se realiza trabalho através de um



dispositivo como o agitador de pás mecânicas de *Joule (paddle-wheel experiment)* [5], o trabalho evidentemente deixa de ser dado por  $-p'dV$  (embora eventualmente uma parcela do trabalho possa ser dada por  $-p'dV$  se existir um êmbolo que se desloque submetido a uma força peso) .

Num regime dinâmico, em que há aceleração, só como aproximação é que a força dinâmica é a força estática. A transformação rigorosamente reversível é uma transformação rigorosamente isentrópica. Só como aproximação é que um regime dinâmico é isentrópico e a afirmação da reversibilidade das equações da mecânica contém esta aproximação: se se despreza o afastamento da força dinâmica da força estática obtêm-se diversos valores da energia do gás para os diversos valores da variável de deformação, no caso analisado o volume, sem que a entropia varie. Estes valores são os que rigorosamente seriam atingidos, através da alteração infinitesimal da força exterior (“grãos de areia”) em relação à força interior, isto é sem qualquer aceleração. Por isso é que a trajectória dinâmica, com esta aproximação, é dita reversível [6, 7], dado que faz uma descrição no tempo sem que a entropia varie – o regime é periódico, o gás e o êmbolo regressam periodicamente às condições iniciais, a energia do gás comporta-se como se fosse uma função potencial. Pode neste caso e nos similares fazer-se uma abordagem variacional - a abordagem vectorial de Newton e a abordagem da teoria variacional de Euler e Lagrange são equivalentes, existe uma “work function”, a entropia não varia [ 8, 9]. Temos assim duas ordens de aproximação – a “mecânica”, cuja descrição isentrópica, resulta do valor médio (em si uma aproximação) aproximadamente calculado por não considerar o movimento do êmbolo, e que se baseia na pressão estática - a “termodinâmica”, que contendo a aproximação inerente ao valor médio corrige-o ao considerar o movimento do êmbolo, dando significado à pressão dinâmica.

As idealizações têm de ser rigorosamente construídas. As aproximações têm de ser suportadas nas idealizações, e têm de ser aplicadas com cautela, pois podem dar origem a interpretações contraditórias ou a restrições desnecessárias [6, 7, 10, 11, 12-27]: a grandeza com a forma  $dQ$  que aparece na equação do 1º Princípio pode não corresponder a “calor trocado com o exterior” (ver apêndice II). No entanto é possível generalizar as equações para transformações irreversíveis que não sejam “quase-estáticas” (transformações em que a pressão exterior é igual à pressão estática [10], ou numa outra aceção transformações feitas ao longo de pontos de equilíbrio Termodinâmico [6, 7, 10,11, 12-27]), bastando para tal que se introduza o conceito de pressão dinâmica.

## Conclusão

Através da análise de um modelo simplificado estabeleceu-se a ligação entre a descrição dinâmica permitida pela 2ª *Lei de Newton* e as equações que resultam da introdução da variável entropia - a 2ª *Lei da Termodinâmica*. A variável temperatura surge como grandeza derivada permitindo resolver situações complexas que, com generalidade, só poderiam ser resolvidas pela 2ª *Lei de Newton* se fosse possível determinar a força dinâmica que só como aproximação é a força estática. O modelo apresentado, dada a simplicidade, permite de uma forma clara compreender a origem, significado e condições de validade de algumas aproximações que se fazem na Termodinâmica ou eliminar restrições desnecessárias.

## Apêndice I

Consideremos uma simulação do gás através da substituição das  $N$  partículas do gás por uma só partícula (*ver apêndice II*) cuja massa é igual à massa das  $N$  partículas e com a mesma energia do gás [1]. É razoável supor que esta é uma boa aproximação para massas do êmbolo muito superiores à massa do gás e em que a velocidade da partícula é muito elevada comparada com a velocidade do êmbolo, e para valores de  $x$  pequenos. Nestas condições o número de colisões na unidade de tempo é muito elevado.

Se nos colocarmos no referencial do êmbolo vemos o fundo do cilindro deslocar-se com uma componente de velocidade  $\dot{x}$  e a componente da velocidade da partícula passa a ser  $(u - \dot{x})$ . A pressão  $p'$  obtém-se substituindo em (16)  $v$  por  $(u - \dot{x})$  e  $N = 1$

$$p' = m_p (u - \dot{x})^2/x \quad (1)$$

ou

$$p' = m_p u^2 (1 - \dot{x}/u)^2/x \quad (2)$$

que para  $|\dot{x}| \ll |u|$  tem o valor aproximado

$$p' = m_p u^2 (1 - 2\dot{x}/u)/x \quad (3)$$

A equação de conservação da energia escreve-se

$$\begin{aligned} E_0 &= (m_p + m_e) g x_0 + m_p u_0^2/2 + m_e \dot{x}_0^2/2 = \\ &= (m_p + m_e) g x + m_p u^2/2 + m_e \dot{x}^2/2 \end{aligned} \quad (4)$$

A 2ª Lei de Newton escreve-se

$$m_e \ddot{x} = p' - m_e g$$

ou

$$\ddot{x} = p'/m_e - g \quad (5)$$

Inserindo (3) em (5) vem

$$\ddot{x} = (m_p/m_e) u^2 (1 - 2\dot{x}/u)/x - g \quad (6)$$

De (4) temos

$$2 E_0/m_e - (1 + m_p/m_e) g x - \dot{x}^2 = (m_p/m_e) u^2 \quad (7)$$

Substituindo (7) em (6) temos

$$\ddot{x} = \{2 E_0/m_e - (1 + m_p/m_e) g x - \dot{x}^2\}(1 - 2 \dot{x}/u)/x - g \quad (8)$$

ou

$$\ddot{x} = \{2 E_0/m_e - (1 + a) g x - \dot{x}^2\}(1 - 2 \dot{x}/u)/x - g \quad (9)$$

em que  $a = m_p/m_e$ .

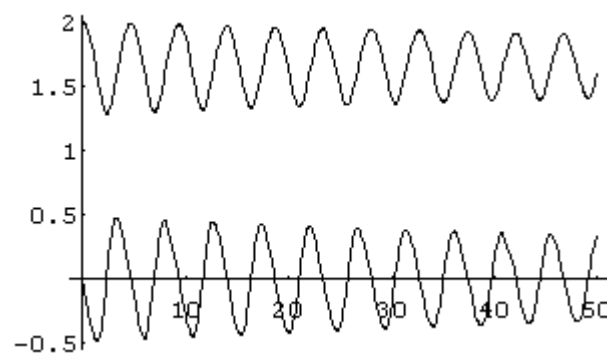
Esta equação pode facilmente ser resolvida com o recurso ao programa *Mathematica*.

Seguidamente apresenta-se o programa que permite representar graficamente  $(x, \dot{x})$ ,  $(x, t)$  e  $(\dot{x}, t)$ . Também se representa gráficamente  $(\dot{s}, t)$ , calculada a partir da equação (42) obtida anteriormente na secção 4.

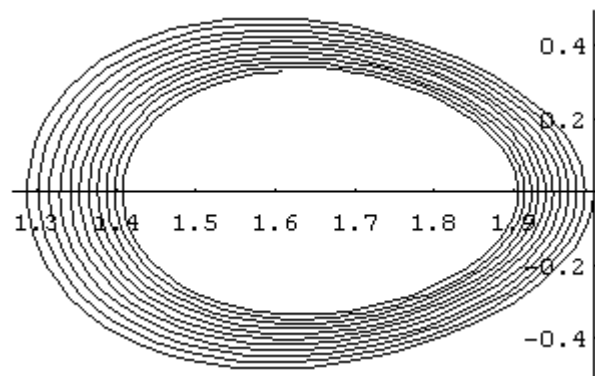
```

en=(1+a)g x0+ a u0^2/2 + x'0^2/2;
g=1;
a=10^(-4);
x'0=0;
u0=100;
x0=2;
en
u[t]=Sqrt[(2 en - 2 (1+a) g x[t] - y[t]^2)/a];
soln=NDSolve[
{x'[t]==y[t],
y'[t]==((1/x[t])(2 en - 2 (1+a) g x[t] -
(y[t]^2))(1-(2 y[t])/u[t])-g),x[0]==2.0,
y[0]==0},{x,y},{t,50},MaxSteps->2000]
ParametricPlot[Evaluate[{x[t],y[t]}/.soln],{t,0,50}, PlotRange->All,
PlotPoints->50]
Plot[Evaluate[{x[t],y[t]}/.soln],{t,0,50}, PlotRange->All,
PlotPoints->50]

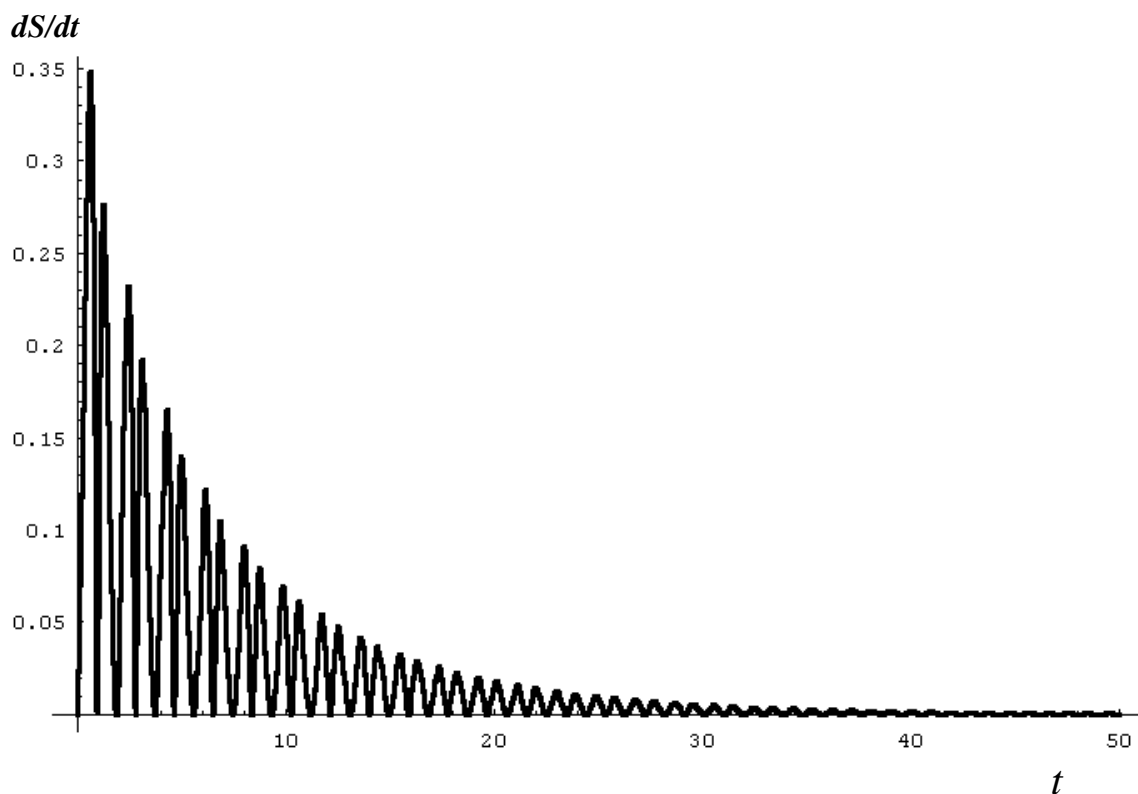
```



Representação da posição e da componente da velocidade do êmbolo em função do tempo.



Representação no espaço de fase do movimento do êmbolo  $(x, \dot{x})$ .



Representação da variação de entropia em ordem ao tempo em função do tempo. Note-se que à medida que o êmbolo fica mais lento a produção de entropia vai diminuindo.

## Apêndice II

Considere-se 0,1 mole de um gás ideal clássico monoatômico para o qual  $c_v = 1,5 R$  (calor específico molar). O gás ocupa inicialmente o estado A com o volume  $V_A = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  à temperatura  $T_A = 300 \text{ K}$  e à pressão  $p_A$  de  $10^5 \text{ Pa}$ . A pressão devida ao peso de um êmbolo (que no início está bloqueado) é  $p_e = 0,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Desbloqueado o êmbolo, este vai entrar em movimento dado a pressão  $p_A$  ser superior a  $p_e$ . Admitindo que a transformação é adiabática (só há troca de energia entre o gás e o êmbolo que muda de energia cinética e de energia potencial devido às colisões das partículas do gás). O estado final de equilíbrio, após algumas oscilações do êmbolo, pode ser facilmente calculado usando o princípio de conservação de energia e a igualdade das pressões do

gás e do êmbolo, igualdade que se verifica no estado final de equilíbrio. Designemos por B este estado de equilíbrio final. Temos

$$\Delta U_{AB} + \Delta E_{AB} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_{pot_{AB}} = p_e (V_B - V_A) \quad (2)$$

em que  $U$  é a energia do gás,  $E$  é a energia total do êmbolo, soma da energia cinética com a energia potencial -  $E_{pot}$  é a energia potencial do êmbolo devida ao campo gravitacional que origina  $p_e$ . No estado B, dado o êmbolo estar em repouso, a energia cinética do êmbolo é também zero, como no estado A, e por isso a variação da energia cinética do êmbolo é zero. Dado

$$U = nc_v T$$

temos de (1) e (2)

$$-p_e (V_B - V_A) = nc_v (T_B - T_A) \quad (3)$$

em que  $n = 0,1$  mole.

A pressão do gás no ponto de equilíbrio final  $p_B$  é igual à pressão do êmbolo  $p_e$ :

$$p_B = p_e = 0,7 \times 10^5 \text{ Pa} = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{0,1 \times R \times T_B}{V_B}. \quad (4)$$

(3) e (4) permitem determinar

$$V_B = 3,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (5)$$

$$T_B = 264,5 \text{ K}. \quad (6)$$

O estado final B de repouso do êmbolo foi daquela forma calculado.

Voltemos agora a situar-nos no estado de repouso inicial A e libertemos o êmbolo. O êmbolo após ser desbloqueado vai atingir uma altura máxima que pode ser facilmente calculada se admitirmos que durante o troço da trajectória entre o ponto de equilíbrio A e o ponto correspondente à altura máxima que vamos designar por C, a pressão dinâmica sobre o êmbolo é aproximada pela pressão estática. Dado o êmbolo em A e C estar em repouso  $\Delta E_{cin} = 0$  ( $E_{cin}$  é a energia cinética do êmbolo). Temos que

$$W = \int_{AC} -p' dV + \int_{AC} p_e dV = \Delta E_{cin_{AC}} = 0 \quad (7)$$

e portanto

$$\int_{AC} -p'dV = \int_{AC} -p_e dV = -p_e(V_C - V_A). \quad (8)$$

Como

$$\int_{AC} -p'dV = U_C - U_A \quad (-p'dV = dU)$$

temos

$$U_C - U_A = -p_e(V_C - V_A) \quad (9)$$

Dado

$$p' \cong p \quad (dS \cong 0)$$

temos ( ver obtenção da eq. (28) em 3.)

$$p_C V_C^{\alpha+1} \cong p_A V_A^{\alpha+1}. \quad (10)$$

A transformação é aproximadamente isentrópica. Podemos escrever (10) na forma

$$T_C V_C^\alpha \cong T_A V_A^\alpha \quad (11)$$

em que  $\alpha = 2/3$  se o gás for mono-atómico.

De (11)

$$T_C \cong \frac{T_A V_A^\alpha}{V_C^\alpha}. \quad (12)$$

Atendendo a que

$$U_C - U_A \cong nR \times 1,5 \times (T_C - T_A) \quad (13)$$

substituindo  $U_C - U_A$  em (9) e tendo em conta (12) e os valores dados de  $V_A$ ,  $T_A$ ,  $p_e$  e  $n$ , obtém-se:

$$V_C \cong 3,6 \times 10^{-3} m^3. \quad (14)$$

Entre A e C verifica-se que

$$U_C - U_A = \int_{AC} -p' dV \cong \int_{AC} -pdV \quad (15)$$

dado a pressão dinâmica ser aproximadamente a pressão estática, mas entre A e B

$$U_B - U_A = \int_{AB} -p' dV \neq \int_{AB} -pdV \quad (16)$$

dado entre o estado inicial A e o estado final B não ser já aceitável ignorar o termo de variação da entropia, pelo que

$$U_B - U_A = \int_{AB} -p' dV = \int_{AB} (-pdV + TdS). \quad (17)$$

De facto, entre A e C considerou-se, em boa aproximação, que a transformação é *quase-isentrópica*, o que já deixará de ser válido para transformações entre estados mais distanciados como A e B. Estas considerações são consistentes com os resultados da simulação no Apêndice I - no espaço de fase, no primeiro ciclo da trajectória de fase o sistema regressa a um estado muito próximo do estado inicial, descrevendo assim uma trajectória quase fechada correspondente a uma transformação quase-isentrópica; mas nos ciclos seguintes a trajectória vai-se progressivamente afastando do ciclo inicial, evidenciando assim uma variação significativa, e cumulativa, da entropia.

Desta forma compreende-se a razão da equação,

$$dU = -pdV + dQ \quad (4)$$

poder conduzir a uma boa aproximação fazendo  $dQ=0$  (a transformação é dita adiabática) – é o que se verifica entre A e C, num pequeno troço da trajectória. Mas entre os estados inicial A e final B não se pode admitir a validade da equação com  $dQ=0$ , embora a transformação seja adiabática. De facto entre A e B temos que

$$dU = -p'dV = -pdV + TdS = dW + dQ \quad (19)$$

com (as grandezas são aqui definidas formalmente)

$$\begin{aligned} dW &= -pdV \\ dQ &= TdS \neq 0 \end{aligned}$$

e, evidentemente, poderíamos escrever (mas agora também com significado físico)

$$dU = -p'dV = dW' + dQ' \quad (20)$$

com

$$\begin{aligned} dQ' &= 0 \dots\dots\dots(\text{transformação..adiabática}) \\ dW' &= -p'dV \dots\dots(\text{transformação..não - isentrópica}) \end{aligned}$$

Em troços da trajectória (como entre A e C) poderemos ter aproximadamente

$$\int_{\dot{A}C} dW' \cong \int_{AC} dW \quad \int_{\dot{A}C} dQ' \cong \int_{AC} dQ \quad (21)$$

Mas entre A e B

$$\int_{\dot{A}B} dW' \neq \int_{AB} dW \quad \int_{\dot{A}B} dQ' \neq \int_{AB} dQ \quad (22)$$

Deste modo compreende-se como por uma via conceptualmente errada se podem obter resultados aproximadamente correctos. Evidentemente que através de uma via conceptualmente correcta podem-se obter os mesmos resultados, e obviamente outros quando as aproximações deixam de ser válidas – é o que se passa entre os estados inicial e final A e B em que deixa de ser válida a equação

$$dU = -pdV + dQ = dW + dQ$$

com  $dQ=0$ , devendo esta equação ser substituída pela equação (21). A equação é generalizada para transformações não “quase-estáticas” [6, 7].

Note-se que é fácil, através do modelo analisado, compreender a origem de diversas formulações da Termodinâmica: temos três “trabalhos” elementares – o da força peso, o da força estática e o da força dinâmica. Em transformações reversíveis estes trabalhos são iguais. Em transformações irreversíveis podem coincidir, aproximadamente, entre A e C, o trabalho da pressão dinâmica e da pressão estática - e o trabalho da pressão exterior, devido ao peso do êmbolo, é também igual a estes dois trabalhos entre esses dois pontos de equilíbrio do êmbolo. Obviamente que na equação do 1º Princípio não se pode arbitrariamente identificar um destes trabalhos com o termo  $dW$ , dado que, como vimos, é o trabalho da pressão dinâmica que, com generalidade (por exemplo entre A e B), permite verificar a Lei da Conservação da energia. A generalização da análise para uma parede adiabática móvel separando dois volumes de gás tem sido feita, mas tem originado controvérsia, não existindo ainda consenso sobre esta matéria. Esta última análise é importante ser referida, pois faz surgir relativamente ao problema anterior uma nova variável, a pressão do gás que agora passa a existir do outro lado do êmbolo. A pressão sobre o êmbolo devida às colisões das partículas, é agora a diferença das pressões exercidas em cada um dos lados do êmbolo e o trabalho da pressão dinâmica passa a ser o trabalho desta diferença de pressões. A razão da controvérsia resulta da atribuição de significado físico a uma grandeza  $dQ$  que, nesse contexto, não o tem, e que é considerada nula por a parede (o êmbolo) ser “adiabático” [7, 12-27].

## Referências

1. Abreu Faro, M. e Abreu, R. *A one-dimensional model of irreversibility*, *EPS 10, TRENDS IN PHYSICS*, 314, Sevilha (1996).



2. Abreu Faro, M. e Abreu, R. *Sobre um princípio de energia-entropia*, Acad. das Ciências de Lisboa, XXXI (1990).
3. Abreu, R. *O conceito de temperatura como uma grandeza derivada da energia e da entropia*, (submetido à Gazeta de Física); Landsberg, P. T., Am. J. Phys. 29, 695 (1961).
4. Abreu Faro, M. e Marçal, H. *Energia confinada em cavidade de parede móvel. Análise da evolução para o equilíbrio. Interpretação física*, Memórias da Academia das Ciências de Lisboa, Classe de Ciências, Tomo XXXVIII (1998).
5. Joule, J. P. *On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechanical power*, *Energy Historical Development of the Concept*, Benchmark Papers on Energy, Dowden, Hutbhinson & Ross, Inc, p. 345 (1975).
6. Allis, W. Herlin, M. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, p. 85 (1952).
7. Abreu, R. Técnica 1, 53 (1994).
8. Lanczos, C. *The variational Principles of Mechanics*, University of Toronto Press, p. XXIV (1970).
9. Abreu, R. Pinheiro, M. Técnica 1, 69 (1993).
10. Güemez, J. Fiolhais, C. Fiolhais, M. *Fundamentos de Termodinâmica do Equilíbrio*, Fundação Calouste Gubenkian, 33, 34, 66, 67, 79, 82, 83, 142, 143, 187, 318 (1998).
11. Callen, H. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Second Edition, Fourth Printing, John Wiley & Sons, New York, 99 (1987).
12. Feynman, R. Leighton, R. Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, Reading, 39-6 (1976).
13. Sivoukhine, D. *Thermodynamique et Physique Moléculaire*, MIR, Moscovo, p. 200 (1982).
14. Callen, H. *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, p. 321 (1960).
15. Curzon, A. E. Am. J. Phys. 37, 404 (1969).
16. Leff, H. S. Am. J. Phys. 38, 546 (1970).
17. Curzon, A. E. Leff, H. S. Am. J. Phys. 47, 385 (1979).
18. Abreu, R. Técnica 1, 43 (1990).
19. Abreu, R.; Brotas, A.; Delgado Domingos, J. J.; Pina, H.; Pinheiro, M. (diversos artigos) Técnica 1 (1993).

20. Abreu, R. e Pinheiro, M *EPS 9 TRENDS IN PHYSICS*, Abstracts, T20, 133, Firenze (1993).
21. Crawford, F. S. *Am. J. Phys.* 61, 317 (1993).
22. Leff, H. S. *Am. J. Phys.* 62, 120 (1994).
23. Brogueira, P. e Dias de Deus, J. *Gazeta de Física*, vol. 18, Fasc. 1, 19 (1995).
24. Güemez, J. Fiolhais, C. Fiolhais, M. *Fundamentos de Termodinâmica do Equilíbrio*, Fundação Calouste Gubenkian, p.318 (1998).
25. Abreu, R. *EPS 11 TRENDS IN PHYSICS*, Abstracts, p. 66, London (1999).
26. Formosinho, S. J. Oliveira Branco, J. *O Brotar da Criação*, Universidade Católica Editora, Lisboa, p.88 (1997).
27. Abreu, R. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 13, nº 1, 44 (2001).