

Estabelecimento do Conceito de Temperatura como uma grandeza derivada da Energia e da Entropia.

Rodrigo de Abreu

Centro de Electrodinâmica e Departamento de Física

IST, Lisboa, Portugal

Resumo

O conceito de equilíbrio termodinâmico pode ser conceptualizado através da estacionaridade da grandeza entropia: uma transformação em que a entropia não varia (isentropica) é uma sucessão de estados de equilíbrio termodinâmico. Mostra-se que ao longo duma isentropica de um Sistema de energia U entropia S e volume V , constituído por dois sub-sistemas de energia U_i , entropia S_i e volume V_i , a temperatura, definida como $\lambda = (\partial U / \partial S)_V$, é igual à temperatura dos sub-sistemas, $\lambda_i = (\partial U_i / \partial S_i)_{V_i}$ ($i=1,2$), e é constante ao longo de uma transformação em que $(\partial p_1 / \partial T)_{V_1} / (\partial p_2 / \partial T)_{V_2} = -dV_2 / dV_1$ em que $T = \lambda$ e p_i é a pressão do sub-sistema i . Obtem-se a equação de Clausius-Clapeyron e o limite superior do rendimento de um motor. Da aplicação da teoria ao gás ideal resulta a calibração de um termómetro.

Introdução

Um estado de equilíbrio termodinâmico caracteriza-se pela constância no tempo dos diversos parâmetros que podem ser concebidos e medidos no sistema. Num estado de equilíbrio temos um dado volume, uma dada energia e uma dada entropia [1, 2]. Se alterarmos as ligações a que o sistema está sujeito, o sistema (conjunto de sub-sistemas) aumenta de entropia até que se atinja um novo estado de equilíbrio compatível com as novas ligações.

O sistema que se vai considerar é constituído por dois sub-sistemas de energia U_i , volume V_i e entropia S_i ($i=1, 2$). Os sub-sistemas trocam energia através duma parede fixa e cada um deles pode variar de volume através do movimento de um

êmbolo. Este movimento deve-se à acção de uma força exterior. O trabalho destas forças (cada sub-sistema tem um êmbolo e cada êmbolo é submetido a uma força) altera eventualmente a energia do sistema. Se o trabalho de uma das forças for compensado pelo trabalho da outra força que actua no outro sub-sistema a energia do sistema permanece constante. No entanto a energia dos sub-sistemas pode variar, mesmo quando a energia do Sistema não varia.

Num estado de equilíbrio a entropia do sistema S tem um determinado valor. Numa transformação em que as forças exteriores estão em equilíbrio com as forças interiores [1, 2] a entropia do sistema não varia embora dado se ter imposto $S=S_1 + S_2$, dS_1 e dS_2 sejam simétricos. Se a transformação não for reversível a entropia aumenta.

Em **I.** mostra-se que em pontos de equilíbrio o parâmetro $\lambda=(\partial U/\partial S)_V$ é igual a $\lambda_i=(\partial U_i/\partial S_i)_{V_i}$. Introduce-se a temperatura T identificando-a com o parâmetro $\lambda=(\partial U/\partial S)_V$.

Em **II.** mostra-se que agindo reversivelmente sobre o sistema, variando os volumes de quantidades infinitesimais dV_1 e dV_2 de tal forma que dV_2/dV_1 seja simétrico das relações entre as derivadas parciais das pressões em ordem à temperatura

$$(\partial p_1/\partial T)_{V_1}/(\partial p_2/\partial T)_{V_2}$$

a temperatura não varia, para os diversos pares de volumes (V_1, V_2) que vão sendo definidos. Para o gás ideal clássico e para o gás de fotões esta condição pode ser posta na forma da relação entre pressões o que significa, neste caso, que a energia do sistema, conjunto de sub-sistemas, também não varia.

Desta forma deriva-se a partir da energia e da entropia a condição de igualdade de temperaturas de sub-sistemas em equilíbrio termodinâmico e a condição de definição de uma transformação isotérmica.

Em **III.** aplica-se a teoria ao caso particular de um gás ideal, gás de partículas sem interacção recíproca. O gás ideal clássico surge como caso limite.

Em **IV.** obtém-se a equação de Clausius-Clapeyron.

Em **V.** calibra-se um termómetro. As hipóteses que estão associadas a esta calibração surgem de forma simples e clara.

Em **VI.** determina-se o rendimento máximo de um motor.

I.A igualdade das temperaturas de dois sub-sistemas em equilíbrio termodinâmico .

Consideremos dois sub-sistemas em interacção de acordo com a fig. 1

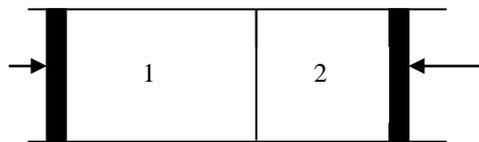


Fig. 1

Sistema constituído por dois sub-sistemas 1 e 2. Interagem entre si através de uma parede fixa e com o exterior através de dois êmbolos.

A energia do sistema constituído pelos sub-sistemas 1 e 2 é

$$U=U_1+U_2, \quad (1)$$

e a entropia é

$$S=S_1+S_2. \quad (2)$$

Desprezamos o termo de interacção no valor absoluto de U e de S.

Dado que $U_i= U_i(V_i, S_i)$ temos

$$dU_i= (\partial U_i/\partial V_i)_{S_i} dV_i+ (\partial U_i/\partial S_i)_{V_i} dS_i. \quad (3)$$

Como para $dS_i = 0$, $dU_i = -p_i dV_i$, temos de (1) e (3)

$$dU = -p_1 dV_1 + \lambda_1 dS_1 - p_2 dV_2 + \lambda_2 dS_2, \quad (4)$$

em que

$$\lambda_i = (\partial U_i / \partial S_i)_{V_i}, \quad (i=1, 2). \quad (5)$$

Admitamos que o sistema se encontra num estado de equilíbrio. Uma perturbação em torno deste estado permite escrever de (1) e considerando que $U = U(V_1, V_2, S)$,

$$dU = (\partial U_1 / \partial V_1)_{S, V_2} dV_1 + (\partial U_2 / \partial V_2)_{S, V_1} dV_2 + \lambda dS \quad (6)$$

em que

$$\lambda = (\partial U / \partial S)_V. \quad (7)$$

Como numa transformação reversível ($dS = 0$)

$$dU = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2, \text{ temos de (6)}$$

$$p_i = -(\partial U / \partial V_i)_{S, V_j}, \quad (i=1, 2; j=2, 1). \quad (8)$$

Deste modo (6) escreve-se

$$dU = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \lambda dS \quad (9)$$

Consideremos $dS=0$. De (9) e (4) temos que

$$\lambda_1 dS_1 + \lambda_2 dS_2 = 0 \quad (10)$$

e como $dS = dS_1 + dS_2$, $dS_1 = -dS_2$,

$$\lambda_1 = \lambda_2. \quad (11)$$

Mas de (9) e (4) temos, tambem,

$$\lambda dS = \lambda_1 dS_1 + \lambda_2 dS_2, \quad (12)$$

e verificando-se (11)

$$\lambda dS = \lambda_1 (dS_1 + dS_2) = \lambda_2 (dS_1 + dS_2), \quad (13)$$

ou seja,

$$\lambda = \lambda_1 = \lambda_2. \quad (14)$$

Em pontos de equilíbrio, verifica-se a igualdade das temperaturas entre os sub-sistemas, e qualquer destas temperaturas é a temperatura do sistema, $T = \lambda = (\partial U / \partial S)_V$.

II. Definição da transformação isotérmica.

Consideremos que $S=S(V,T)$. Temos diferenciando

$$dS = (\partial S / \partial T) dT + (\partial S / \partial V) dV. \quad (15)$$

De uma das relações de Maxwell temos

$$(\partial S / \partial V) = (\partial p / \partial T), \quad (16)$$

e portanto de (15)

$$dS = (\partial S / \partial T) dT + (\partial p / \partial T) dV. \quad (17)$$

Se $dT=0$, temos de (17)

$$dS = (\partial p / \partial T) dV. \quad (18)$$

Esta relação é válida para cada um dos sub-sistemas i e portanto ao longo de pontos de equilíbrio em que a entropia e a temperatura não variam temos

$$dS = dS_1 + dS_2 = (\partial p_1 / \partial T) dV_1 + (\partial p_2 / \partial T) dV_2. \quad (19)$$

Os volumes vão variando de acordo com a relação

$$(\partial p_1 / \partial T) / (\partial p_2 / \partial T) = - dV_2 / dV_1. \quad (20)$$

Consideremos a fig. 2:

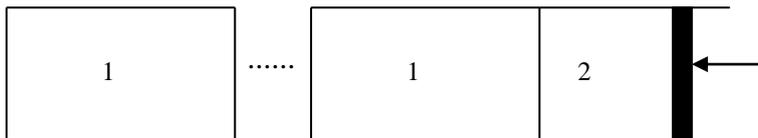


Fig. 2

Para uma dada configuração da fig. 1, podemos conceber a fig. 2 em que se justapõe a 2 N cópias de 1. Se N for muito grande, variando o volume de 2 a energia que passa para as N cópias do sub-sistema 1 apenas altera a energia de cada uma das cópias de uma quantidade fisicamente pequena. Deste modo a temperatura do sub-sistema 2, em pontos de equilíbrio é a temperatura de cada uma das cópias que por sua vez é a temperatura das N cópias, a temperatura da “fonte de calor” constituída pelas N cópias de 1.

A transformação isotérmica está deste modo definida.

III. Aplicação a um gás ideal.

Um gás de partículas que não interagem entre si satisfaz, em determinadas condições [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], à equação $p = \alpha u$ em que u é a densidade de

energia, p a pressão e α uma constante cujo valor depende do gás que se considera. Exemplifiquemos com um gás ideal monoatômico em que $\alpha = 2/3$ e com um gás de fótons em que $\alpha = 1/3$. Dado que qualquer gás está sempre na presença de um gás de fótons, só como aproximação é que podemos pensar num gás sem fótons (por esta razão *Humphry Davy* referia-se ao oxigênio como *phoxigênio*).

De $p = \alpha u$ pode facilmente obter-se a relação $pV = B \lambda$ em que B só é constante ao longo de uma isentrópica, isto é $B = B(\lambda V^\alpha)$ dado λV^α ser constante ao longo de uma isentrópica. Como $pV = \alpha U$ temos que $\alpha U = B \lambda$, isto é $U = A \lambda$ em que $A = B/\alpha$. De facto:

Como $p = -(\partial U/\partial V)_S$ temos que

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

Como $\lambda = (\partial U/\partial S)_V$ temos

$$(\partial \lambda/\partial V)_S = -\partial^2 U/(\partial V \partial S), \quad (22)$$

ou seja

$$(\partial p/\partial S)_V = -(\partial \lambda/\partial V)_S. \quad (23)$$

Se $p = \alpha U/V$, temos

$$(\partial p/\partial S)_V = \alpha (\partial U/\partial S)_V = \alpha \lambda/V. \quad (24)$$

De (23) e (24) vem

$$(\partial \lambda/\partial V)_S = -\alpha \lambda/V, \quad (25)$$

ou, integrando

$$\lambda V^\alpha = c^{te}, \quad (26)$$

ao longo de uma isentrópica.

De $p = \alpha u$ e $p = -(\partial U/\partial V)_S$ temos

$$(\partial U/\partial V)_S = -\alpha U/V, \quad (27)$$

que, integrando, dá origem à relação

$$UV^\alpha = c^{te}, \quad (28)$$

ao longo de uma isentrópica. Comparando (28) e (26) temos

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

em que A é constante ao longo de uma isentrópica, isto é A é uma função de λV^α , $A = A(\lambda V^\alpha)$. Dado $p V = \alpha U$, temos de (29)

$$p V = \alpha A \lambda = B \lambda = BT. \quad (30)$$

Define-se um gás ideal clássico pela condição $A = c^{te}$. Para um gás ideal clássico a energia não varia ao longo de uma isotérmica.

Admitamos que os sub-sistema 1 e 2, considerados anteriormente em **I**, são gases ideais clássicos. Ao longo de uma isotérmica como para o gás ideal clássico $U = c^{te}$ e dado que $S = c^{te}$ temos de (6)

$$dU = 0 = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2, \quad (31)$$

isto é

$$dV_1 = -(p_2/p_1) dV_2. \quad (32)$$

De (30), (32) permite escrever

$$dV_1 = - (B_2 \lambda_2 / B_1 \lambda_1) (V_1 / V_2) dV_2, \quad (33)$$

ou

$$dV_1 / V_1 = - (B_2 / B_1) dV_2 / V_2 \quad (34)$$

ou integrando

$$\ln V_1 = - \ln V_2^{(B_2 / B_1)}, \quad (35)$$

ou

$$V_1^{B_1} V_2^{B_2} = c^{te}.. \quad (36)$$

A relação (36) define os pares (V_1, V_2) tais que a temperatura não varia, em que U_1 e U_2 não variam.

Analisemos seguidamente a isotérmica para um gás de fotões:

A densidade de energia dos fotões é constante ao longo da isotérmica, $u = u(\lambda)$. È como se não existisse a parede que divide os sub-sistemas 1 e 2 ou é como se existisse uma janela transparente, que permite a passagem dos fotões isto é $u_1 = u_2$ e portanto $u = u(\lambda)$. Para os fotões $\alpha = 1/3$ e portanto (28) escreve-se

$$UV^{1/3} = c^{te}.,$$

ou

$$U^3 V = c^{te}., \quad (37)$$

ou, ainda

$$U^4 V/U = c^{te}, \quad (38)$$

$$U/V = b U^4 \quad (39)$$

em que b é constante ao longo de uma isentrópica. Como ao longo de uma isentrópica $U = A \lambda$ temos, de (39)

$$u = b A \lambda^4 = a \lambda^4 = a T^4 \quad (40)$$

em que a é constante ao longo de uma isentrópica. Mas como ao longo de uma isotérmica u é uma constante, dado $u = u(\lambda)$, concluímos que

$$u = a \lambda^4 = a T^4 \quad (41)$$

é uma relação universal com $a = c^{te}$..

Temos, portanto, que para os fotões também se verifica (31), tendo em atenção que $p = \alpha u = \alpha a \lambda^4$ e portanto $p_1 = p_2 = p$ ao longo de uma isotérmica

$$-p dV_1 - p dV_2 = 0 \quad (42)$$

ou

$$dV_1 = - dV_2, \text{ isto é}$$

$$V_1 + V_2 = c^{te}.. \quad (43)$$

Consideremos finalmente um gás ideal constituído por um gás de fotões e por um gás ideal em que B varie muito lentamente.

Para um dos sub-sistemas i temos

$$P_i = B_i \lambda / V_i + a/3 \lambda^4. \quad (44)$$

De (20) temos

$$dV_1 = - (B_2 / V_2 + a/3 \lambda^3 / (B_1 / V_1 + a/3 \lambda^3)) dV_2 \quad (45)$$

ou

$$(B_1 / V_1) dV_1 + a/3 \lambda^3 dV_1 = - (B_2 / V_2) dV_2 - a/3 \lambda^3 dV_2. \quad (46)$$

Integrando, vem

$$B_1 \ln V_1 + a/3 \lambda^3 V_1 = - B_2 \ln V_2 - a/3 \lambda^3 V_2 + c^{te}. \quad (47)$$

ou

$$\lambda \ln(V_1^{B_1} V_2^{B_2}) + a/3 \lambda^4 (V_1 + V_2) = c^{te}.. \quad (48)$$

(48) é a isotérmica para a “mistura” dos dois gases.

O gás ideal clássico surge assintoticamente no limite quando a temperatura tende para zero, em que se anula completamente o efeito do radiação.

IV. A equação de Clausius-Clapeyron.

Se num dos sub-sistemas se encontrarem duas fases, por exemplo liquido-vapor, a equação (20) permite obter a equação de Clausius-Clapeyron. De facto temos de (20)

e admitindo que no sub-sistema (1) se encontram as duas fases, temos

$$(\partial p_1 / \partial T) = -(\partial p_2 / \partial T) dV_2 / dV_1 \quad (49)$$

e de (3) temos para $i=2$

$$dU_2 = (\partial U_2 / \partial V_2)_{S_2} dV_2 + (\partial U_2 / \partial S_2)_{V_2} dS_2, \quad (50)$$

e dado que na mudança de estado $dT=0$

$$dU_2 = -p_2 dV_2 + T dS_2 = -p_2 dV_2 + T (\partial S_2 / \partial V_2)_T dV_2 \quad (51)$$

ou seja

$$dU_2 = -p_2 dV_2 + T (\partial p_2 / \partial T)_{V_2} dV_2, \quad (52)$$

ou seja

$$(\partial p_2 / \partial T)_{V_2} dV_2 = (dU_2 + p_2 dV_2) / T = dQ / T. \quad (53)$$

Integrando entre dois volumes do sub-sistema (1), V_{1i} e V_{1f} obtemos a equação de Clausius-Clapeyron

$$(\partial p_1 / \partial T) = L / (T(V_{1f} - V_{1i})) \quad (54)$$

em que L é o chamado calor latente de mudança de estado, a energia que passa através da parede que separa os sub-sistemas (1) e (2), na mudança de estado correspondente aos volumes V_{1i} e V_{1f} .

V. A calibração de um termómetro.

Se desprezarmos a pressão do radiação o volume de um gás ideal é dado por

$$V = (B/p) \lambda. \quad (55)$$

O coeficiente de expansão térmica é definido por

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial \lambda)_p \quad (56)$$

De (55) temos

$$\alpha = B/(pV) = B/B\lambda = 1/\lambda \quad (57)$$

A medição de α é a medição de λ . Para medirmos α necessitamos de determinar $(\partial V/\partial \lambda)_p$. Admitir uma relação linear entre V e λ , é admitir um valor constante para B . É de admitir que B tenda assintoticamente para um determinado valor quando a pressão tende para zero. A experiência mostra que gases diferentes a baixas pressões ocupando o mesmo volume quando à mesma pressão e á mesma temperatura, sofrem aproximadamente a mesma variação de volume quando sofrem a mesma variação de temperatura e que esta variação é tanto mais aproximada quanto mais baixa for a pressão. Por outro lado, para baixas pressões verifica-se que para um mesmo valor de λ , o produto da pressão pelo volume é também aproximadamente constante, e o valor desta constante é independente do gás e independente de λ . Estes resultados permitem, por extrapolação, determinar o valor de B quando a pressão tende para zero. Para tal consideram-se duas temperaturas, por exemplo o ponto de fusão do gelo e o ponto de ebulição da água à pressão de uma atmosfera, e considera-se que existem entre estas duas temperaturas n intervalos unitários $\Delta \lambda$. Este n , evidentemente, é arbitrário. Determina-se o valor de ΔV e divide-se por n . Para pressões a tender para zero determina-se por extrapolação o valor de B , através dos sucessivos valores de $(\partial V/\partial \lambda)_p = B/p$, para sucessivos valores decrescentes de p . Para uma dada temperatura, determina-se por extrapolação $\alpha = B/(pV)$, dado para sucessivos valores decrescentes de p , $\alpha = B/(pV)$ vai-se se aproximando de $B_0/[\lim_{p \rightarrow 0}(pV)]$, dado o $[\lim_{p \rightarrow 0}(pV)]$ ser uma constante e que se pode determinar experimentalmente para os sucessivos valores decrescentes da pressão. λ é $1/\alpha$. À escala de temperaturas em que se arbitrou para n o valor 100 chamou-se escala *Kelvin* e a temperatura simbolizou-se por T . Em 1954 na *General Conference of Weights and Measures* atribuiu-se em face dos resultados experimentais de então, o valor de 273,15 K para a temperatura de fusão do gelo à

pressão de 1 atm [12]. Resultados recentes levaram a que se tenha redefinido o valor de n que já não é rigorosamente 100, para que o valor do ponto de fusão do gelo permaneça 273,15 K. É evidente, pelo anteriormente afirmado, que a calibração de um termómetro é matéria delicada, em contínuo aperfeiçoamento e sofisticação, dado que não basta calibrar o termómetro apenas em alguns pontos fixos. É necessário calibrar o termómetro em pontos intermédios e fora do intervalo definido pelos pontos fixos [12].

Para temperaturas elevadas a calibração dos termómetros é feita usando o gás de fotões.

VI. O rendimento de um motor e a temperatura Kelvin.

Consideremos duas fontes de calor (ver fig. 2), cujas temperaturas *Kelvin* são T_2 e T_1 . Consideremos uma substância que descreve um ciclo trocando energia com duas fontes, regressando, portanto, ao estado inicial. A variação de entropia global neste ciclo é maior ou igual a zero. Para o ciclo, o rendimento é

$$\eta = |W| / |\Delta U_{F2}| \quad (58)$$

em que W e ΔU_{F2} são respectivamente o trabalho realizado pelas forças exteriores e a variação de energia da fonte quente, e, estamos a impor, W é negativo ou nulo (motor) e $\Delta U_{F2} \leq 0$ (fonte quente).

Dado que a variação de entropia global é maior ou igual a zero e dado que a substância que constitui o motor regressa ao estado inicial (tem portanto no ciclo uma variação de entropia nula), temos

$$\Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} \geq 0, \quad (59)$$

ou seja a relação (3), aplicada à fonte, cujo volume é constante, permite escrever de (59)

$$\Delta U_{F1} / T_1 + \Delta U_{F2} / T_2 \geq 0. \quad (60)$$

Do princípio de conservação de energia temos quando o motor descreve um ciclo

$$W = \Delta U_{F2} + \Delta U_{F1}. \quad (61)$$

Como $W \leq 0$, tem-se de (61) $|\Delta U_{F2}| \geq |\Delta U_{F1}|$.

De (59), tendo em atenção que a variação de energia da fonte quente é negativa ou nula, e que a variação de energia da fonte fria é positiva ou nula,

$$-|\Delta U_{F2}|/T_2 + |\Delta U_{F1}|/T_1 \geq 0, \quad (62)$$

ou

$$|\Delta U_{F1}|/T_1 \geq |\Delta U_{F2}|/T_2, \quad (63)$$

ou

$$|\Delta U_{F1}|/|\Delta U_{F2}| \geq T_1/T_2. \quad (64)$$

De (58), (61) e (64) temos

$$\eta = 1 - |\Delta U_{F1}|/|\Delta U_{F2}| \quad (65)$$

$$\eta \leq 1 - T_1/T_2. \quad (66)$$

Conclusão

Mostrou-se que o conceito de temperatura pode ser estabelecido como grandeza derivada da energia e da entropia. Para tal considerou-se um sistema constituído por dois sub-sistemas em equilíbrio termodinâmico. Em pontos de equilíbrio a temperatura é definida como a variação da energia com a entropia quando não variam as variáveis de deformação, no caso considerado o volume. A transformação isotérmica, a transformação em que a temperatura não varia, é a transformação em que as variações elementares dos volumes dos sub-sistemas é simétrica da relação inversa das derivadas parciais das pressões dos sub-sistemas em ordem à temperatura. Para o gás ideal clássico e para o gás de fótons na isotérmica a energia e a entropia do sistema, conjunto de sub-sistemas, não varia. Obteve-se desta definição de isotérmica a equação de Clausius-Clapeyron. A partir da conceptualização de um gás ideal mostrou-se como é possível calibrar um termómetro. Obteve-se de forma simples e directa o rendimento máximo dos motores térmicos.

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. Tese de Doutoramento (IST), 49 (1983).
4. Abreu, R. *Técnica* 3/4, 116 (1985).
5. Lieb, E. H. e Yngvason, J. *Notices of the AMS* May, 571 (1998).
6. Eibinder, H. *Phys. Rev.* 74, 803 (1948).
7. Eibinder, H. *Phys. Rev.* 74, 805 (1948).
8. Eibinder, H. *Phys. Rev.* 76, 410 (1949).
9. London, F. *Phys. Rev.* 54, 947 (1938).
10. Miller, D. G. e Dennis, W. *Am. J. Phys.* 50, 247 (1982).
11. Uhlenbeck, G. E. e Uheling, E. A. *Phys. Rev.* 39, 1014 (1932).
12. Landsberg, P. T. *Am. J. Phys.* 29, 695 (1961).

13. Landsberg, P. T. Proc. of the Int. Research Symp. on Stat. Phys. with special sessions on topics related to Bose Statistics, Calcutta (1974).
14. Abreu, R. Técnica 3, 15 (1994).
15. Marcella, T. V. Am. J. Phys. 60, 888 (1992).
16. Hall, J. A. *The Measurement of Temperature* (Chapman and Science PaperBacks London, 1969).