VARIAÇÃO DE ENTROPIA E REVERSIBILIDADE

RODRIGO DE ABREU *

SUMÁRIO

O «Segundo Princípio» da termodinâmica é construpdo a partir da verificação de que o aumento de energia dum sistema para um dado valor das variá veis de deformação aumenta a força que o sistema exerce no exterior. Assim sendo o Segundo Princípio afirma-se na existência duma relação entre a energia, entropia e variáveis de deformação, relação que não se postula mas que decorre daquela verificação. Desta forma o «Segundo Princípio» constrói-se com independência dos chamados Princípios «Zero» e «Primeiro».

SUMMARY

The «Second Principle» of Thermodynamics is built upon the verification that the increase of energy in a system for a given value of the deformation variables increases the force exerted by the system on the outside. This being the case, the Second Principle is affirmed in the existence of a relation bet ween energy, entropy and deformation variables, a relation which is not postullated but assumed on the basis of the above verification. In this way the Second Principle is established independently of the so called Zero and First Principles.

* Instituto Superior Técnico, da UTL e Centro de Electrodinâmica, do INIC

original recebido para publicação em 7/6/85

Introdução

É bem conhecida a dificuldade associada aos conceitos de entropia e de reversibilidade. Ainda hoje diversos trabalhos têm neste domínio procurado evitar contradições, esclarecer conceitos e apurar destes quais os essenciais [1, ..., 20].

Neste primeiro artigo o conceito de entropia surge intimamente ligado à conservação da energia, através dum sistema finito que não mais pode regressar ao estado inicial. Isto é a irreversibilidade. No entanto a transformação reversível surge com facilidade como a transformação limite em que a entropia não varia. Nesta fase da exposição diríamos que a reversibilidade ou não reversibilidade está ligada à variação de entropia.

A generalização para situações mais complexas é imediata mas neste artigo aflora-se o fundamental.

O sistema finito que vamos considerar é um gás que por simplicidade e para salientar o essencial vamos admitir constituído por partículas sem interacção e cujo número se mantém; admitiremos também que nestas condições a pressão do gás aumenta com o aumento de energia para um dado volume.

Admitamos o gás contido num recipiente cujas paredes não intervém energeticamente no processo a não ser por se deslocar um êmbolo que se encontra num dos topos e de massa m_e.

O gás ocupa inicialmente o volume V_i à pressoã Pi.

A pressão Pi é igual à pressão exercida pelo êmbolo e resulta tão somente do facto da massa m_e

estar num campo gravitacional de aceleração g (constante). O êmbolo está a uma altura h_i (Fig. 1).

A energia inicial do gás é E_i e admitiremos por simplicidade e sem perda de generalidade que esta é só a cinética: admitiu-se que não havia interacção e desprezou-se também a energia associada à existência dum campo gravitacional.

Coloquemos uma massa m_1 sobre o êmbolo. O sistema evolui e o volume final de equilíbrio é V_1 e a energia do gás é E_1. Um modo de o fazer é suspender m_1 em contacto e sem pressão por um fio que se corta num dado instante.

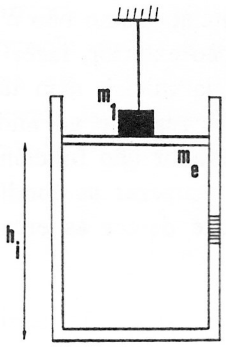

FIG. 1

Admitamos que providencialmente existe uma janela J à altura h_1. Se assim retirarmos a massa m_1 à altura h_1 (Fig. 1, 2 e 3) o destacável dá lugar à massa m_1 que se move a altura constante, sem atrito, e o êmbolo irá subir para uma altura h'_f que se demonstrará que não é igual a h_i, embora haja a tentação de admitir que é h_i (Ver Apêndice).

De facto:

$$E'_f = E_i + m_1 g (h_i - h_1) - m_e g (h'_f - h_i)$$

Se admitirmos que $h'_f = h_i$ e dado $p'_f = p_i$ ter-se-ia que $E'_f = E_i$ o que é absurdo.

É evidente que dado $E'_f > E_i$, $h'_f > h_i$. Isto porque se admitiu que a pressão para um mesmo volume aumenta com a energia (Fig. 3).

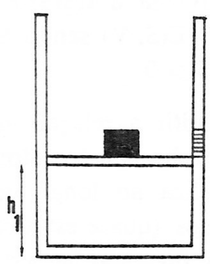

FIG. 2

Coloquemos à altura h'_f a massa m' tal que o volume final de equilíbrio, após se ter cortado o fio de suspensão, seja V_i.

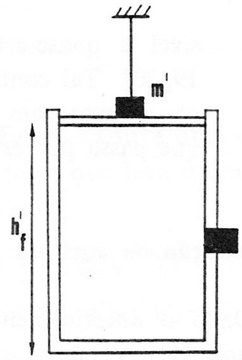

FIG. 3

A energia final E_f será

$$E_f = E_i + m_1 g (h_i - h_1) + m'g (h'_f - h_i)$$

Tem-se, portanto, que E_f contém a mais que E_i, ΔE e $\Delta E'$

$$\Delta E = m_1 g (h_i - h_1)$$

e

$$\Delta E' = m' g (h'_f - h_i)$$

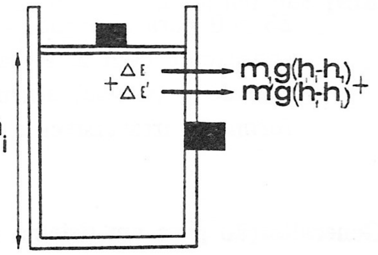

FIG. 4

É evidente que sem intervenção dum agente externo as massas m_1 e m' não podem regressar às alturas iniciais h_i e h'_f respectivamente (Fig. 4) e tão pouco o gás pode regressar à energia E_i.

1 — Temos, portanto, que a energia do gás não pode ser função apenas do volume.

$$E \neq E(V)$$

2 — Verificou-se, também, que não é possível fazer regressar o gás ao estado inicial sem intervenção duma acção exterior. Portanto a transformação é irreversível e quando o gás regressar ao volume inicial tem uma energia final maior do que a inicial ($E_f > E_i$).

3 — Se a massa m_1 tender para zero, $E_f \to E_i$. Nesta base uma transformação reversível pode conceber-se através do acréscimo de massas infinitesimais. Para estas transformações quando o gás regressar ao volume inicial a Energia regressa ao valor inicial. (É generalizada a confusão entre transformação rever-

sível e quase-estática [1, 2, 3, 6, 9, 11, 14, 18, 19, 20]. Tal confusão leva a contradições que só desaparecem após a revisão conceptual que passa por este esclarecimento [1, 19].

Introdução da variável Entropia

Dado o anteriormente verificado conclui-se que o parâmetro V não é um parâmetro suficiente para descrever o estado energético. São necessários outros. Admitamos que é necessário apenas um. E esse é a entropia. Que deste modo e nesta acepção se introduz aqui. (Admitir a existência dum só parâmetro é equivalente à verificação experimental de serem necessárias duas variáveis para caracterizar o estado do sistema).

4 — As transformações reversíveis são tais que

$\Delta S = 0$ o que é consistente com 3.

5 — Para as transformações irreversíveis arbitra-se $\Delta S > 0$ para $E(S+\Delta S, V) > E(S, V)$ o que é consistente com 2. Feita esta última arbitrariedade é possível afirmar que numa transformação irreversível a entropia aumenta.

Generalização para um sistema «infinito»

Consideremos o elevador representado na Fig. 5.

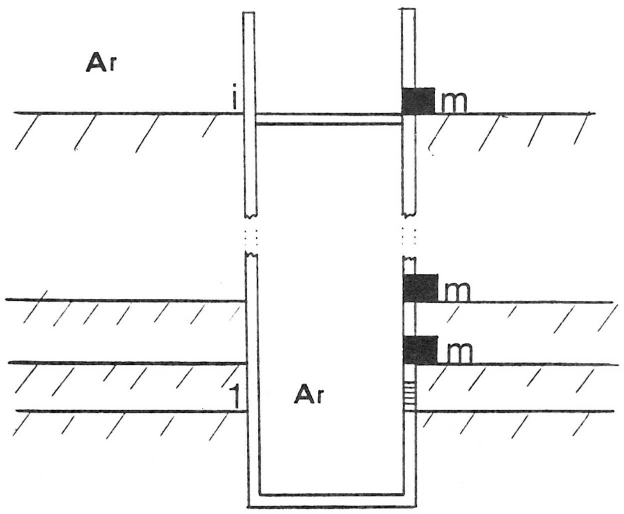

FIG. 5

Acrescentada a massa m no andar i o elevador desce para o andar (i−1). Quando atingir o andar 1, através do acréscimo sucessivo de diversas massas m, introduz-se na gaveta vazia do andar 1 (Fig. 5) uma das massas m e sobe-se para o 2.° andar. Tal é possível, sem haver incompatibilidade com a análise feita num sistema finito, dado estarmos a considerar que o sistema tem dimensões tais que as variáveis macroscópicas por unidade de volume não sofrem alteração significativa para valores da energia introduzida no sistema inferior a um dado valor; deste modo a descida da massa m de i para 1 não impede o regresso do elevador ao 2.° andar, após se ter retirado m em 1.

Quando o elevador regressar ao andar i, através de operações sucessivas idênticas à anterior, o resultado final equivale à descida da massa m de i para 1 [17], dado todas as gavetas ficarem preenchidas excepto a do andar i. O sistema tem, portanto uma energia maior do que a inicial. Como não é possível, sem intervenção duma acção exterior, fazer com que o sistema regresse à energia inicial, nem tão pouco fazer com que a massa m regresse ao andar 1 ou ainda as duas coisas, o elevador não funciona. (Uma forma de aparentemente recuperar as condições iniciais, mas por isso inútil, é descer as escadas e ir buscar a massa m!).

Conclusão

Mostrou-se neste trabalho que se considerarmos um sistema de energia E e de variável de deformação V na presença dum campo gravitacional g, de tal modo que a descida duma massa m devido a g tenha uma variação de energia potencial gravitacional simétrica da que corresponde à subida de m da mesma altura, (não existência de irreversibilidade associada à posição de m no campo), então a energia do sistema não pode ser função apenas de V. Demonstrou-se esta afirmação para sistemas que em pontos de equilíbrio exerçam uma força crescente com a energia para um dado V. Isto é óbvio no modelo utilizado recorrendo a conceitos ligados a experiências elementares. Esta constatação permite, rapidamente, atingir o resultado de que a energia não é só função do volume. Se considerarmos transformações quaisquer que regressem à configuração inicial, a energia final é maior do que a inicial [2]. Dito doutra forma a transformação é irreversível e $E(S+\Delta S, V) > E(S, V)$ sendo S a entropia e podendo arbitrar-se $\Delta S > 0$.

Ao se admitir a relação anterior entre a força e a energia concebe-se a transformação reversível como a que se realiza ao longo de pontos de equilíbrio muito próximos (quase-estática) de tal forma que o sistema possa regressar ao estado inicial. Para tal o sistema refere-se à parte do universo para a qual é definida a entropia (o exterior é reversível — conceito de trabalho associado à subida ou descida de pesos) e a transformação reversível é a de variação de entropia nula. O 2.° Princípio surge assim da relação entre a força e a energia e este é o resultado fundamental deste trabalho.

Não se confunde reversibilidade com transformação quase-estática nem se introduzem termos como adiabático e dissipativo conseguindo-se uma formulação directa em termos da variável entropia [2, 18].

Identificados que sejam os termos calor e energia **interna [1], para** uma mesma configuração a **mais calor corresponde** mais entropia, o que dito **desta maneira torna evidente** a impossibilidade da transformação do calor em trabalho regressado que seja o sistema à configuração inicial. Tal não impede a transformação do calor em trabalho se a variável de deformação variar e implica que o trabalho se transforma em calor se a variável de deformação for a mesma. Na linguagem da entropia (e feita a arbitrariedade

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V > 0$$

estas últimas afirmações correspondem a que a entropia dum sistema não pode diminuir. Isto é a irreversibilidade. E nesta óptica e adquiridos desta forma os conceitos facilmente se compreendem algumas das dificuldades e contradições exstentes neste domínio da física (*) nomeadamente na formulação das transformações relativistas das grandezas da termodinâmica [1], bem assim se adquire uma linguagem adequada que permite facilmente compreender algumas das formulações que ultimamente têm aumentado de importância por causa da necessidade de optimizar o aproveitamento da energia [20]. Esta adequação deve-se ao facto de se conseguir interpretar duma forma muito directa o segundo Princípio da Termodinâmica, evitando-se os conflitos que a formulação de Clausius originou e que infelizmente tem sido recuperada nas formulações tipo-Caratheodory [1, 11]. Estas últimas afirmações procuram encaminhar os estudiosos desta matéria no sentido do fundamental, eliminando-se as contradições e dificuldades de abordagem conducentes a falsas interpretações e a questões sem sentido físico [1].

(*) «A study of the most general conditions under wich heat flow and work have meaning would doubtless be of great interest and so for as I am aware has never been attempted». — P. W. Bridgman, The Nature of Thermodynamics (Harper and Broth, New York, 1961).

Apêndice

Admitamos que $h'_f < h_i$. Então existirá uma dada massa que se pode retirar a m_e e que leva o êmbolo a subir até h_i. A energia seria E'_f

$$E'_f = E_i + m_1\, g(h_i - h_1) + m_e\, g(h_i - h'_f)$$

$$E_f = E_i + m_i\, g(h_i - h_1) + m_e\, g(h_i - h'_f) -$$

$$- m'_e\, g(h_i - h'_f)$$

$$m'_e = m_e - |\Delta m|$$

Como $m'_e < m_e$

$$E_f = E_i + m_1\, g(h_i - h_1) + A$$

$$A > 0$$

Logo

$$E_f > E_i$$

e

$$P_f < P_i \text{ para um mesmo } V$$

O que é absurdo, dado se ter admitido que para um mesmo V se $E_f > E_i$, $P_f > P_i$.

BIBLIOGRAFIA

[1] ABREU, RODRIGO DE. Contribuição para o esclarecimento de alguns problemas fundamentais associados aos primeiro e segundo princípios da termodinâmica — transformações relativistas das grandezas da termodinâmica, Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa (1983). (não publicado).

[2] PAU-CHANG LU. Didactic remarks on the Sears-Kestin statement of the second law of thermodynamics, Am. J. Phys., 50 (3), March 1982.

[3] KEITH ANDREW. Entropy, Am. J. Phys., 52 (6), June 1984.

[4] WILLIAM G. HOOVER and BILL MORAN. Pressure-volume work exercises illustrating the first and second laws, Am. J. Phys., 47 (10), Oct. 1979.

[5] P. A. SMITH. The first lecture on entropy, Am. J. Phys., 51 (11), November 1983.

[6] M. G. CALKIN and D. KIANG. Entropy change and reversibility, Am. J. Phys., 51 (1), Jan. 1983.

[7] S. G. CANAGARATNA. Critique of the treatment of work, Am. J. Phys., 46 (12), Dec. 1978.

[8] BRUCE ARNE SCHERWOOD. Work and heat transfer in the presence of sliding friction, Am. J. Phys., 52 (11), November 1984.

[9] DANIEL KIVELSON and IRWIN OPPENHEIM. Work in Irreversible Expansions, Journal of Chemical Education, 43 (5), May 1966.

[10] JOSEPH DE HEER. Some comments on the «axiomatic» formulation o fthe first law of thermodynamics,

Am. J. Phys., 45 (12), December 1977.
[11] P. T. LANDSBERG. The Born Centenary: Remarks about classical thermodinamics, Am. J. Phys., 51 (9), September 1983.
[12] P. J. WALSH. Termodinamic laws of neutrino and photon emission, Am. J. Phys., 48 (8), Aug. 1980.
[13] BARRY R. PARKER and ROBERT J. McLEOD. Black hole thermodynamics in an undergraduate thermodynamics course, Am. J. Phys., 48 (12), Dec. 1980.
[14] V. K. GUPTA, GAURI SHANKER and N. K. SHARMA. Reversibility and step processes: An experiment for the undergraduate laboratory, Am. J. Phy., 52 (10), October 1984.
[15] GABRIEL LAUFER. Work and heat in the light of (thermal and laser) light, Am. J. Phys., 51 (1), Jan. 1983.
[16] P. T. LANDSBERG. Thought experiment to determine the special relativistic temperature transformation, Physical Review Letters, 1980.
[17] FYENMAN, LEIGHTON, SANDS. Lectures on Physics, Vol. I, 4-2, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1966.
[18] F. REIF. Fundamental of statistical and thermal Physics, Mac Graw-Hill, 1965.
[19] ALLIS and HERLIN. Thermodynamics and Statistical Mechanics, Mac Graw-Hill, 1952.
[20] AHERN, J. E. The exergy method of energy systems analysis Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York 1980.