



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

## II. Entropia e Temperatura

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

## II. Entropia e Temperatura

Marcos Moura

Carlos Eduardo Aguiar

### 1 Entropia, Energia e Temperatura

Já vimos como a noção de entropia (ou multiplicidade) levou à explicação da seta do tempo e à segunda lei da termodinâmica. Discutiremos agora o que acontece quando combinamos os conceitos de energia e entropia. Veremos que isso leva a uma compreensão mais profunda do que seja temperatura e a uma nova formulação da segunda lei.

#### 1.1 O Conceito de Temperatura

Temperatura é um dos conceitos mais fundamentais da termodinâmica e também um dos mais difíceis de compreender e definir. Usualmente, chamamos de temperatura *a quantidade que informa quão quente ou frio é um objeto em relação a algum padrão*. Essa descrição, embora correta, não é muito precisa (o que é “algum padrão?”). Uma formulação mais cuidadosa é a definição termométrica: *temperatura é aquilo que se mede com um termômetro*. Essa definição obviamente não favorece a compreensão do conceito de temperatura, na medida em que depende de uma escolha mais ou menos arbitrária do que seja um termômetro.

A temperatura também é associada à propriedade fundamental dos sistemas termodinâmicos de atingirem o equilíbrio após contato térmico. Temperatura é a *“coisa” que é igual quando dois objetos estão em equilíbrio*. Nesse

contexto, contato (térmico) significa que os objetos podem trocar energia espontaneamente na forma de calor e a temperatura é a grandeza que se torna igual para os objetos quando o equilíbrio é estabelecido, ou seja, quando não há mais troca de calor. Isso leva a uma caracterização da temperatura como uma medida da tendência de um objeto dar espontaneamente energia ao entorno. Para dois corpos em contato térmico, *o calor tende a fluir espontaneamente do corpo que possui a maior temperatura para o corpo de menor temperatura.*

A caracterização da temperatura a partir do equilíbrio térmico está na base da noção de termômetro, mas não ajuda a escolher uma substância ou escala termométrica, ou seja, não resolve a ambiguidade inerente à definição operacional.

Outra maneira usual de compreender o conceito de temperatura é associá-lo ao grau de agitação das partículas de um corpo. Contudo, essa relação entre temperatura e agitação térmica não é a mesma para diferentes tipos de sistema. Outro problema dessa associação é que existem sistemas termodinâmicos que não são formados por átomos, mas mesmo assim podem possuir temperatura, como a radiação eletromagnética.

Na próxima seção discutiremos uma definição mais abrangente e menos ambígua de temperatura, que engloba as características apresentadas acima e que nos permite explorar as consequências da segunda lei com grande facilidade.

## 1.2 Definição Termodinâmica de Temperatura

A entropia de um sistema termodinâmico é definida a partir do conceito de multiplicidade, ou seja, quantos microestados estão associados a um determinado estado macroscópico. Esse estado é caracterizado por quantidades igualmente macroscópicas como o volume  $V$ , o número de partículas  $N$  e a energia interna  $U$ . Como diferentes macroestados têm diferentes multiplicidades, a entropia deve ser uma função dessas variáveis,  $S = S(U, V, N)$ . Vamos supor, por hora, que o volume e o número de partículas estão fixos, de modo que podemos pensar na entropia como função apenas da energia

interna,  $S = S(U)$ . Uma relação típica entre a entropia e a energia está ilustrada no gráfico da figura 1.

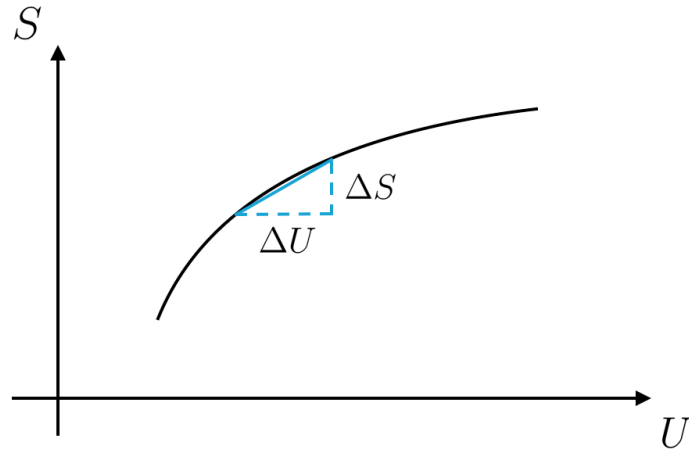


Figura 1: Gráfico típico da entropia ( $S$ ) em função da energia interna ( $U$ ) de um sistema termodinâmico. A temperatura  $T$  é dada pela inclinação da curva:  $1/T = \Delta S/\Delta U$ .

A definição termodinâmica de temperatura ( $T$ ) é

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U} \quad (1)$$

onde  $\Delta U$  é uma pequena variação da energia interna e  $\Delta S$  a correspondente mudança na entropia. Essas variações estão mostradas na figura 1. Essa definição é equivalente a dizer que

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

embora essa forma seja menos usada pois é mais comum trabalharmos com a função  $S(U)$  do que com sua inversa.

Uma aplicação importante desses conceitos pode ser realizada no caso dos sistemas conhecidos como *reservatórios térmicos*. Estes são definidos como sistemas tão grandes que podem perder ou ganhar calor sem alteração de sua temperatura e de variáveis termodinâmicas como volume e número de partículas. Um reservatório térmico só interage termicamente com outros

sistemas. Trocas de energia com um reservatório envolvem apenas transferências de calor, sem realização de trabalho. Se o trabalho  $W$  é nulo, a primeira lei da termodinâmica nos permite afirmar que a variação da energia deve-se somente à troca de calor  $Q$ :

$$\Delta U = Q - W,$$

$$W = 0 \implies \Delta U = Q.$$

Então, a variação da entropia em um reservatório térmico pode ser escrita como

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (3)$$

Deve-se notar que, como a temperatura do reservatório é constante, a expressão (3) pode ser utilizada para qualquer valor de  $Q$ , não apenas para pequenas trocas de calor.

A definição termodinâmica nos permite caracterizar altas e baixas temperaturas da seguinte maneira. Para uma mesma variação de energia, teremos:

- pequenas variações de entropia em altas temperaturas;
- grandes variações de entropia em baixas temperaturas.

Como veremos, essa caracterização facilita muito a aplicação da segunda lei a uma variedade de sistemas.

### 1.3 Da Definição ao Conceito de Temperatura

Apresentamos a definição termodinâmica de temperatura com o argumento que esta seria mais abrangente que as definições usuais como “a coisa que é igual quando dois objetos estão em equilíbrio térmico” ou “a grandeza que indica a tendência de um corpo dar espontaneamente energia a outro”. Entretanto, essas propriedades são importantes e representam conceitualmente a temperatura. Nesta seção, queremos mostrar que a definição termodinâmica leva naturalmente a essas características. Mais precisamente, queremos usar a definição termodinâmica para mostrar que as temperaturas de dois corpos

são iguais no equilíbrio térmico e que, quando há contato térmico entre dois corpos com temperaturas diferentes, o calor é transferido do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. Um produto da discussão nesta seção será o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica.

Começaremos pela questão do fluxo de calor. Vamos considerar um sistema isolado composto por dois objetos (1 e 2) em contato térmico. Por simplicidade vamos supor também que esses objetos são reservatórios térmicos, que a temperatura de 1 é maior que a de 2 ( $T_1 > T_2$ ) e que uma quantidade positiva de calor  $Q$  passa de 1 para 2. Vimos ao final da seção 1.2 que, como a temperatura do objeto 1 é “alta”, a perda de uma energia  $Q$  gera uma “pequena” diminuição na entropia. Por outro lado, o ganho dessa energia  $Q$  pelo corpo 2, de temperatura “baixa”, gera uma “grande” variação na entropia. Assim, a entropia total do sistema aumenta e esse processo está de acordo com a segunda lei da termodinâmica. A figura 2 descreve esse processo.

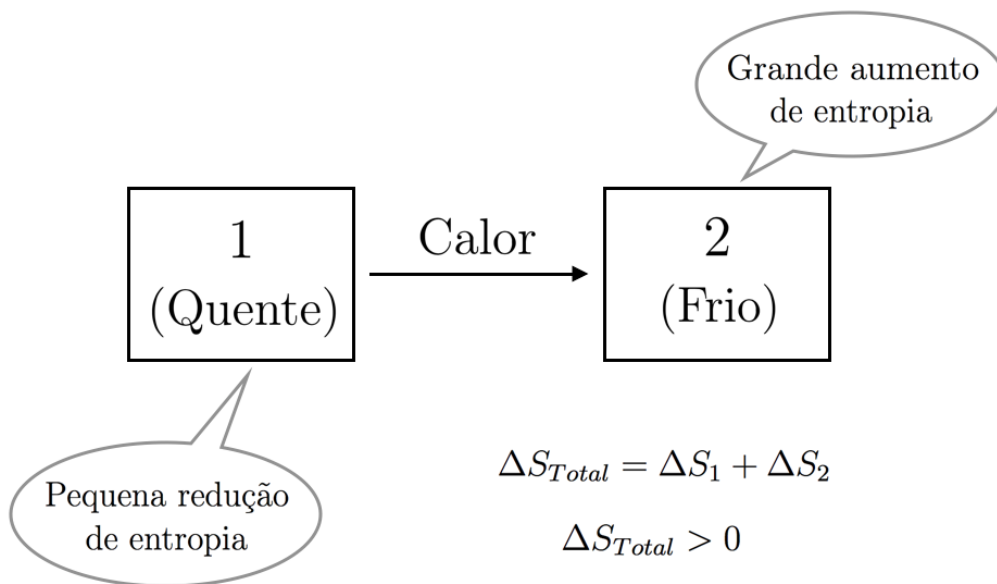


Figura 2: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A entropia total do sistema aumenta quando o calor flui de um corpo quente para um corpo frio.

Reproduzindo esse argumento matematicamente, teríamos que a variação

da entropia do objeto 1 seria

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

onde o sinal de menos, que indica que a entropia diminuiu, vem do fato desse corpo perder energia ( $\Delta U_1 = -Q$ ). Da mesma forma, a entropia do corpo 2 varia de

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}.$$

Essa variação é positiva pois o corpo ganha energia ( $\Delta U_2 = Q$ ). Como  $T_1 > T_2$ ,

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

Devido a essa desigualdade, a variação da entropia do sistema total, dada por

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}$$

será positiva:

$$\Delta S_{Total} > 0.$$

Assim, vemos que nossa definição de temperatura é consistente com o fato de que o calor flui do quente para o frio.

Consideremos agora o caso oposto, em que o corpo 2 perde uma quantidade de calor positiva  $Q$  para o corpo 1, como mostrado na figura ???. Como o corpo 2 é “frio”, sua entropia diminui muito. Já a entropia do corpo 1 aumenta pouco, pois este é “quente”. Assim, a entropia total diminuiria se calor passasse espontaneamente de um corpo frio para um quente. Portanto, esse processo é impossível.

Matematicamente, teremos

$$\begin{aligned}\Delta U_1 &= Q, \\ \Delta U_2 &= -Q,\end{aligned}$$

de forma que

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \frac{Q}{T_1}, \\ \Delta S_2 &= -\frac{Q}{T_2}.\end{aligned}$$

Como ainda temos que  $T_1 > T_2$ , mantém-se a desigualdade

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

Dessa forma a variação da entropia do sistema total será

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2}$$

que é negativa,

$$\Delta S_{Total} < 0,$$

um resultado incompatível com a segunda lei da termodinâmica, como já vimos acima, pois a entropia de um sistema isolado não pode diminuir. Logo, calor não passa espontaneamente de um corpo frio para um quente.

A conclusão acima é, essencialmente, o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica:

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.”

Embora este enunciado tenha sido formulado empiricamente, vimos que ele tem uma demonstração simples a partir da formulação entrópica da segunda lei e da definição termodinâmica de temperatura.

Outro aspecto que a definição termodinâmica de temperatura deve contemplar é a condição de equilíbrio térmico. Vamos considerar novamente um sistema isolado formado por dois objetos, 1 e 2, de volumes constantes e em contato térmico. Já vimos que, se  $T_1 > T_2$ , calor fluirá espontaneamente de 1 para 2, aumentando a entropia do sistema total. Da mesma forma, se se  $T_2 > T_1$ , calor fluirá espontaneamente de 2 para 1 e a entropia também aumentará. Portanto, só haverá uma situação sem troca de calor, ou seja, de



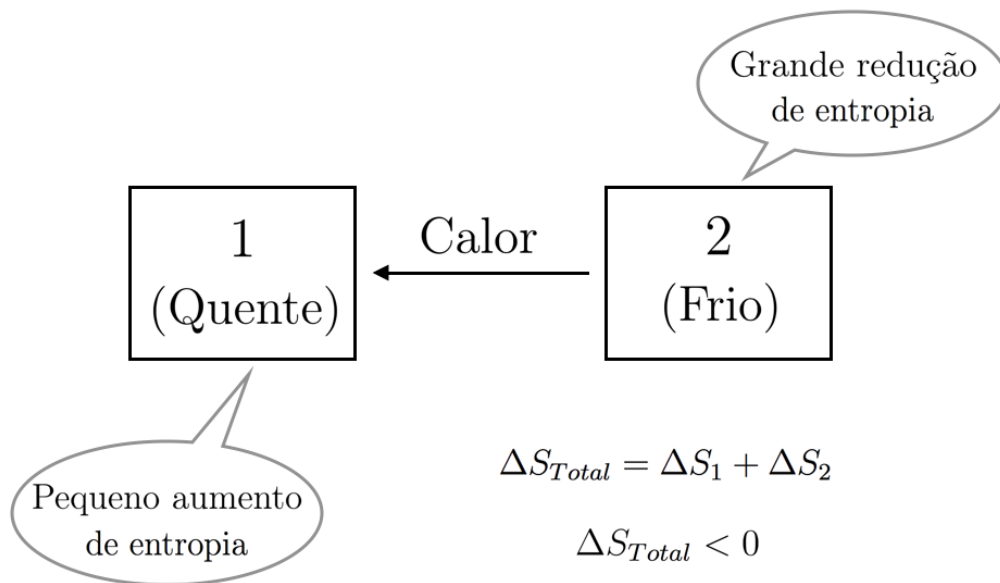


Figura 3: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A transferência espontânea de calor de um corpo frio para um corpo quente viola a segunda lei da termodinâmica.

equilíbrio, aquela em que  $T_1 = T_2$ . Assim, dois corpos estarão em equilíbrio térmico se e somente se estiverem à mesma temperatura.

## 2 Máquinas Térmicas

Uma máquina térmica utiliza o calor fornecido por uma fonte térmica quente para realizar trabalho. Como toda boa máquina ela deve operar em ciclos, que podem ser repetidos indefinidamente. Após cada um desses ciclos a máquina retorna ao seu estado (macroscópico) inicial. O estudo da eficiência dessas máquinas é um tema obviamente importante que, historicamente, está na origem da segunda lei da termodinâmica. Veremos como o conceito estatístico de entropia e a definição termodinâmica de temperatura facilitam a compreensão do funcionamento das máquinas térmicas. Um produto dessa discussão será mais um enunciado da segunda lei, proposto por Kelvin.

## 2.1 A Máquina Perfeita é Possível?

A primeira pergunta que poderíamos fazer sobre máquinas térmicas é se é possível construir uma máquina “perfeita”, que opere sem desperdício transformando todo o calor que recebe da fonte quente ao longo de um ciclo em trabalho. Na figura 4 temos a representação de uma dessas máquinas perfeitas. Nesse exemplo, o calor absorvido pela máquina é integralmente utilizado para suspender uma carga. Em outras palavras, o trabalho realizado pelo motor aumenta a energia potencial da massa erguida.

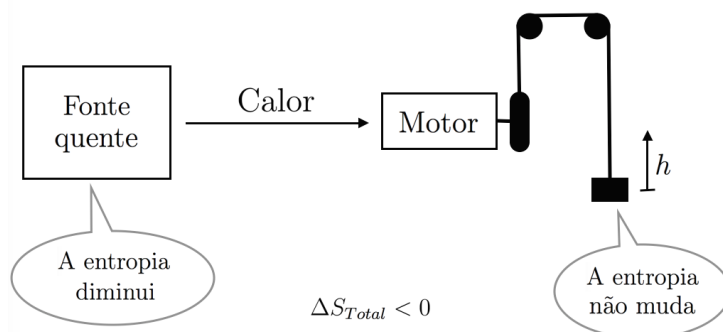


Figura 4: A máquina térmica “perfeita”. A fonte quente está à temperatura  $T_{\text{quente}}$  e cede calor a um motor responsável por erguer uma massa, sob ação de gravidade, até uma altura  $h$ . Esse motor viola a segunda lei da termodinâmica.

O rendimento (ou eficiência)  $\eta$  de uma máquina térmica é definido pela razão entre o trabalho realizado  $W$  e o calor positivo  $Q_{\text{quente}}$  recebido da fonte quente pelo motor:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}}. \quad (4)$$

Na máquina perfeita da figura 4, o rendimento é  $\eta = 1$ , já que  $W = Q_{\text{quente}}$ . Isso significa que 100% da energia “paga” (o calor  $Q_{\text{quente}}$  retirado da fonte) é utilizada para realizar o trabalho  $W$  desejado – nada é desperdiçado.

Para saber se é possível construir essa máquina vamos analisar o que acontece com a entropia. Sabemos que  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$  para um sistema isolado. Não deve ser diferente para o sistema formado pela fonte quente, o motor

e a massa a ser levantada. A fonte quente é, por hipótese, um reservatório térmico, e, portanto, a variação da entropia  $S_{\text{quente}}$  da fonte quente, após um ciclo do motor é

$$\Delta S_{\text{quente}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

onde  $T_{\text{quente}}$  é a temperatura da fonte.

A variação da entropia  $S_{\text{motor}}$  do motor é nula após um ciclo, pois os estados inicial e final do motor são os mesmos:

$$\Delta S_{\text{motor}} = 0.$$

Para a massa que está sendo erguida, a mudança de altura não altera sua entropia  $S_{\text{massa}}$ . Afinal, se a forma e a temperatura do corpo são mantidas, o número de maneiras de as partículas que o compõe se organizarem (a multiplicidade do macroestado do corpo) não se altera devido à mudança de altura. Se a multiplicidade é constante, não há variação de entropia e

$$\Delta S_{\text{massa}} = 0.$$

Então, para a entropia total do sistema teríamos

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{quente}} + \Delta S_{\text{motor}} + \Delta S_{\text{massa}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

ou seja,

$$\Delta S_{\text{total}} < 0,$$

o que viola a segunda lei da termodinâmica. A máquina perfeita não pode ser construída!

Este resultado coincide com o enunciado da segunda lei da termodinâmica proposto por Kelvin:

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.”

Se é impossível construir uma máquina térmica com rendimento 100%, somos levados à próxima pergunta: que máquinas seriam possíveis? A resposta será dada na próxima seção.

## 2.2 A Máquina Térmica Possível

A máquina perfeita viola a segunda lei da termodinâmica porque a variação da entropia em um ciclo é negativa ( $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ). Uma máquina térmica possível deve ter variação de entropia maior ou igual a zero ( $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ ). Logo, o sistema deve ter pelo menos um elemento cuja entropia aumente. Um reservatório térmico de baixa temperatura pode fazer isso, pois já vimos que a pequenas temperaturas a entropia aumenta mais facilmente que a altas temperaturas. Assim, se rejeitarmos parte do calor que retiramos da fonte quente para o reservatório frio, podemos ter um aumento da entropia total sem comprometer a capacidade de realizar algum trabalho. Essa máquina está representada na figura 5.

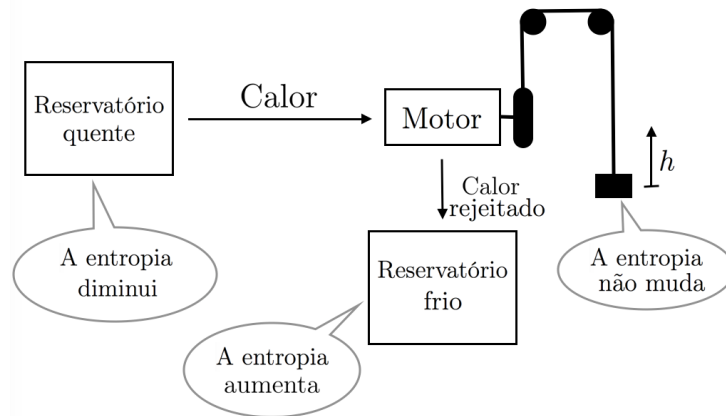


Figura 5: A máquina térmica possível. Parte do calor recebido da fonte quente é rejeitado para o reservatório frio, de modo que  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ .

Vamos chamar de  $Q_{\text{quente}}$  ao calor (positivo) que o motor recebe da fonte em um ciclo e  $Q_{\text{frio}}$  o calor (positivo) rejeitado para o reservatório frio. Pela primeira lei da termodinâmica, o trabalho  $W$  realizado pelo motor durante

esse ciclo será

$$W = Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}. \quad (5)$$

Como a máquina deve realizar algum trabalho, devemos ter  $W > 0$  e, portanto,  $Q_{\text{quente}} > Q_{\text{frio}}$ . Mas, apenas isso não basta: devemos ter  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ . A mudança da entropia do reservatório quente é

$$\Delta S_{\text{quente}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

e a do reservatório frio é

$$\Delta S_{\text{frio}} = \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}},$$

onde  $T_{\text{quente}}$  e  $T_{\text{frio}}$  são as temperaturas dos reservatórios. Já vimos que em um ciclo a entropia do motor e da massa erguida não mudam, de modo que a variação da entropia total do sistema é

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{quente}} + \Delta S_{\text{frio}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}} + \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}}. \quad (6)$$

Como  $\Delta S_{\text{Total}} \geq 0$ , temos que

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} \geq \frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (7)$$

o que é equivalente a

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} \geq \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (8)$$

Assim, uma máquina térmica que opere entre dois reservatórios de temperaturas diferente pode ser construída desde que a condição imposta pela segunda lei da termodinâmica, expressa nas desigualdades (7) ou (8), seja satisfeita.

Como uma máquina térmica necessariamente deve rejeitar uma parte do calor recebido da fonte quente, seu rendimento sempre será inferior a 100%. Para determinar o limite que a segunda lei impões ao rendimento de máquinas

reais, notemos, utilizando a equação (5), que  $\eta$  pode ser escrito como

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}} = \frac{Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = 1 - \frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}}. \quad (9)$$

O maior valor possível para esse rendimento será alcançado quando a razão  $Q_{\text{frio}}/Q_{\text{quente}}$  for a menor possível. Da desigualdade (8), vemos que isso ocorre quando

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (10)$$

Portanto, o valor máximo para o rendimento é

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (11)$$

ou seja, para qualquer máquina térmica,

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (12)$$

Deve-se notar que a segunda lei da termodinâmica não determina qual será o rendimento de uma dada máquina, isso dependerá de sua construção. Ela apenas determina um limite que deve ser obedecido qualquer que seja o mecanismo de operação da máquina. Entretanto, podemos dizer algo sobre as máquinas que apresentam rendimento máximo ( $\eta = \eta_{\text{max}}$ ): elas devem ser *reversíveis*. Para demonstrar isso, vemos que a condição de eficiência máxima, a equação (10), é equivalente a

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = \frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (13)$$

e portanto

$$\Delta S_{\text{Total}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}} + \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = 0, \quad (14)$$

ou seja, essas máquinas são reversíveis.

Além de serem as máquinas mais eficientes possíveis, as máquinas reversíveis têm outra propriedade importante, seu rendimento depende apenas das temperaturas entre as quais ela opera, não de seu mecanismo específico,

desde que este seja reversível. Isso foi notado por Sadi Carnot em 1824 e as máquinas reversíveis operando entre dois reservatórios térmicos também são chamadas de máquinas de Carnot.