

# Sugestões para o Ensino da Termodinâmica: O Uso de Relações Integrais e de Conceitos Menos Abstratos

Suggestions for the teaching of Thermodynamics: the use of Integral relations and of less abstract concepts

G. F. Leal Ferreira

*Departamento de Física e Ciência dos Materiais  
Instituto de Física de São Carlos - USP  
C.P. 369, 13 560 970 - São Carlos, SP*

Trabalho recebido em 10 de maio de 1995

## Resumo

Recomenda-se o uso, sempre que possível, de relações integrais de preferência às diferenciais no ensino da Termodinâmica, e as expressões integrais da energia e da entropia são obtidas diretamente da 2a lei. O resultado sugere o desmembramento daquelas grandezas em contribuições de temperatura e de volume permitindo reconhecer nesta, no caso da energia, a familiar energia potencial da Mecânica, sistematicamente ignorada ao longo do ensino daquela disciplina. Algumas aplicações são feitas e a relação de Clausius-Clapeyron reobtida.

## Abstract

The preferred use of integral relations in place of differential ones, wherever possible, in the teaching of Thermodynamics is recommended and the expressions of the energy and entropy obtained directly from the 2nd law are given. The result suggests separating those quantities in parts reflecting contributions from volume and temperature thus allowing us to recognize in the case of the energy the familiar potential energy of Mechanics, systematically ignored in the usual teaching of Thermodynamics. Some applications of the results are carried out and the Clausius-Clapeyron relation is re-obtained.

## 1. Introdução

“Thermodynamics is a rather difficult and complex subject when we come to apply it...” (The Feynman Lectures Vol. 1)<sup>[1]</sup>

Relações diferenciais abundam em Termodinâmica e isto torna especialmente difícil uma visão de conjunto de seus resultados. Um outro ponto negativo para sua compreensão está na abstração excessiva do conceito de energia que ela emprega: enquanto que na Mecânica os conceitos de energia cinética e energia potencial são comumente empregados, na apresentação usual da termodinâmica só a energia total aparece, sem nenhuma pre-

ocupação em separá-las, mesmo no caso mais simples como o do gás real. No presente trabalho mostramos primeiro como obter diretamente da equação de estado e por aplicação direta da 2a lei (e não das relações de Maxwell<sup>[2,3,1]</sup>) tanto a energia como a entropia. As expressões obtidas sugerem a separação da energia e da entropia em partes de volume e de temperatura. Discutidas as relações, são feitas aplicações para equações de estado conhecidas de gases. A separação é usada na interpretação de transformações irreversíveis à energia constante. Faz-se também uma rápida incursão ao estado sólido bem como obtém-se a relação Clausius-Clapeyron além de outras aplicações sugeridas.

## 2. A energia interna e a entropia em forma integral

Embora as relações que vamos obter possam ser derivadas das relações de Maxwell<sup>[2,3]</sup> aqui apresentamos dedução saída diretamente do enunciado da 2ª lei (e da 1ª) sejam duas isotérmicas próximas, para as temperaturas  $T + dT$  e  $T$ , entre os pontos de volumes  $V_1$  e  $V_2$  (Fig.1). Nesta situação as duas isócoras infinitesimais que fecham o ciclo em  $V_1$  e  $V_2$  podem ser substituídas por duas adiabáticas formando-se então um ciclo de Carnot. Daí que podemos afirmar que o trabalho  $dW$  realizado no ciclo e o calor retirado da fonte quente  $\Delta Q_v$  estão entre si como a diferença entre as temperaturas das adiabáticas,  $dT$ , está para a temperatura absoluta da fonte quente,  $T$ , ( $T + dT \sim T$ ). Podemos escrever

$$\frac{dW}{\Delta Q_v} = \frac{dT}{T}, \quad (1)$$

e mais explicitamente

$$\frac{dT \frac{\partial}{\partial T} \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV}{\Delta Q_V} = \frac{dT}{T} \quad (2)$$

No presente trabalho, salvo exceção a ser explicitamente mencionada, o índice indica a grandeza variada na transformação - no caso  $\Delta Q_V$  O volume - e não a grandeza que se manteve fixa.

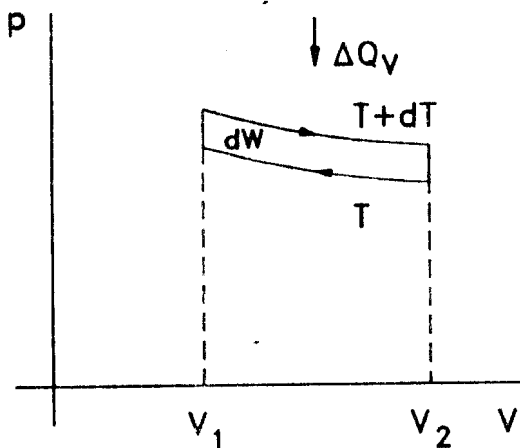


Figura 1: Duas isotérmicas em temperaturas próximas,  $T + dT$  e  $T$ , no plano  $pV$ .  $\Delta Q_V$  é o calor absorvido na isotérmica  $T + dT$  e  $V_1$  e  $V_2$  são os valores extremos do volume.  $dW$  é o trabalho realizado no ciclo que pode ser considerado como Carnot.

Mas pela 1ª lei

$$\Delta U_V = \Delta Q_V - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (3)$$

sendo  $\Delta U_V$  a variação da energia interna entre  $V_1$  e  $V_2$  ao longo da isotérmica. Das Eqs. (2) e (3), tira-se.

$$\Delta U_V = T \frac{\partial}{\partial T} \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4)$$

Para se obter a relação geral, a variação da energia devido a uma mudança de temperatura também deve ser considerada. Para isso seja a Fig. 2 representando o plano  $T, V$ . Partimos do ponto de referência  $R, (V_R, T_R)$ , e queremos atingir um ponto qualquer  $Q, (V, T)$ .

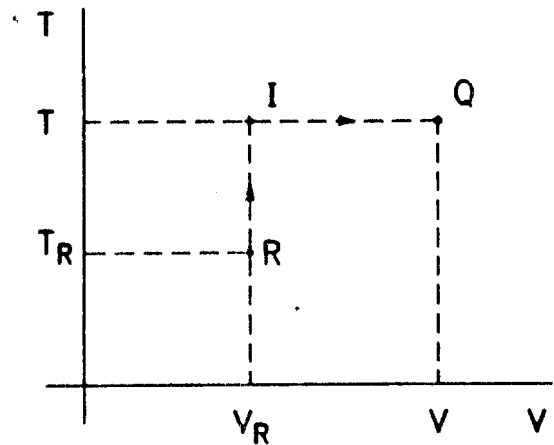


Figura 2: Trajetória no plano  $VT$  para o cálculo das variações de energia e entropia entre o ponto de referência  $R, (V_R, T_R)$  e o ponto genérico  $Q, (V, T)$ .  $RI$  é uma isócora e  $IQ$  uma isotérmica.

Como a energia é uma propriedade do sistema sofrendo a transformação, podemos escolher o trajeto indicado na figura,  $RIQ$ ,  $RI$  ao longo da isócora  $V_2$  e  $IQ$  ao longo da isotérmica  $IQ$ . Para esta podemos usar a Eq.(4). Para a isócora  $V_R$  temos que  $\Delta U_T$  pode ser expressa em termos da capacidade calorífica a volume constante  $C_V$  (em  $C_V$  o índice  $V$  significa, excepcionalmente neste trabalho, que o volume é mantido constante) e da variação de temperatura, como

$$\Delta U_T = C_V(T - T_R) \quad (5)$$

ou mais geralmente

$$\Delta U_T = U_I - U_R = \int_{T_R}^T D_V(V_R, T') dT' \quad (6)$$

$$U - U_R = T \frac{\partial}{\partial T} \int_{V_R}^V p(V', T) dV' - \int_{V_R}^V p dV' + \int_{T_R}^T C_V(V_R, T') dT' \quad (7)$$

Note-se que a derivação parcial em  $T$  no 1<sup>o</sup> termo ao lado direito desta equação pode ser transportada para o interior do integrando já que ela se faz à temperatura fixa.

Para se obter a entropia em forma integral procede-se de forma análoga ao caso da energia. Na isócora  $V_R$  (Fig.2).

$$\Delta S_T = S_I - S_R = \int_{T_R}^T \frac{C_V(V_R, T')}{T'} dT' \quad (8)$$

visto que

$$\Delta S_T = \frac{\Delta Q_T}{T} = \frac{C_V \Delta T}{T} \quad (9)$$

num processo elementar. Para a isotérmica  $IQ$ , voltamos à Fig. 1 e à Eq. 1

$$\frac{dW}{\Delta Q_v} = \frac{dT}{T}, \quad (1)$$

e obtemos

$$\Delta S_V = T \frac{\partial Q_V}{T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_{V_R}^V p(V', T) dV' \quad (10)$$

resultando para a variação total da entropia  $S - S_R$

$$S - S_R = \frac{\partial}{\partial T} \int_{V_R}^V p(V', T) dV' + \int_{T_R}^T \frac{C_V(V_R, T')}{T'} dT' \quad (11)$$

### 3. Discussão sobre as expressões obtidas

A Eq.7 mostra que para um sistema puramente mecânico a pressão por ele exercida é independente da temperatura e pela Eq. 11 que o mesmo não tem entropia. A Eq.7 também diz que para um gás perfeito as integrais se cancelam restando somente a integral no calor

já que  $C_V$  pode, em princípio, depender de  $V$  e  $T$ . A variação total da energia entre  $R$  e  $Q$ ,  $U_Q - U_R$  será, das equações 4 e 6, e omitindo-se o índice  $Q$  em  $U_Q$

específico ( $\Delta U_T$ ). Este termo está relacionado à energia das moléculas do sistema, que é cinética de translação, e à energia de eventuais modos internos àquelas. Isto nos induz a ver nos dois primeiros termos do lado direito da Eq. 7 ou na Eq. 4, obtidas através de variações de volume, como relacionados à energia potencial das moléculas,  $\Delta U_V$ , quando o gás real é considerado. A mesma separação pode ser feita na Eq. 10,  $\Delta S_V$  dando a variação de entropia de volume (que existe mesmo sem interação entre as moléculas) e  $\Delta S_T$ , a variação de entropia devido ao movimento de translação e graus de liberdade internos às moléculas. Note-se que  $\Delta U_V$  e  $\Delta S_V$  podem ser calculados para os gases diretamente de equações de estado em que a pressão é dada em termos de  $V$  e  $T$ , como fazemos à seguir.

### 4. Cálculo de energia e entropia de volume para algumas equações de estado e aplicação ao estado sólido

No que segue tomaremos 1 mol. de substância. Começamos com a equação de Van der Waals que é:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (12)$$

que para  $\Delta U_V$  e  $\Delta S_V$  dá, respectivamente pelas Eqs. 4 e 10,

$$\Delta U_V = a \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right) \quad (13)$$

e

$$\Delta S_V = R \ln \frac{V-b}{V_0-b} \quad (14)$$

sendo  $V_0$  um volume de referência.

Vê-se que  $\Delta U_V$  e  $\Delta S_V$  dependem unicamente de  $V$  e que a atração molecular, representada pelo parâmetro  $a$ , altera (diminui) a energia do gás enquanto que o co-volume  $b$  altera (também diminui) a entropia em relação às do gás ideal.

Uma melhor aproximação é dada pela equação de Beatty-Bridgman

$$p = \frac{RT(1-\epsilon)}{V} \left(1 + \frac{B}{V}\right) - \frac{A}{V^2} \quad (15)$$

com

$$A = A_0 \left(1 + \frac{\alpha}{V}\right), B = B_0 \left(1 - \frac{\beta}{V}\right) \text{ e } \frac{\gamma}{VT^3} \quad (16)$$

Comparando esta com a de Van der Waals, Eq. 12, vemos que  $B$  é, aproximadamente, o co-volume, o qual se torna compressível ( $B$  diminui com a diminuição de  $V$ , Eq. 16). O coeficiente do termo de atração dado por  $a$  na Eq. 12 também diminui com  $V$  (ver a expressão de  $A$ , Eq. 16). Mais interessante é o termo  $1 - \epsilon$  multiplicando  $RT$ . Ele reflete o aumento das interações - diminuindo a pressão - com o volume e principalmente com a temperatura, isto é, com a diminuição da velocidade das moléculas. E é especialmente importante para as moléculas mais complexas<sup>[4]</sup>.

A energia e a entropia de volume podem ser calculadas pelas Eq. 4 e 10 (ver também Ref. 3 e 4). Fazendo-se por questão de brevidade a integração indefinida - as constantes  $C_1$  e  $C_2$  abaixo seriam posteriormente determinadas por consideração do estado de referência -, obtem-se:

$$U_V = A_0 \left(\frac{\alpha}{2V} - 1\right) - \frac{3R\gamma}{VT^2} \left(1 + \frac{B_0}{2V} - \frac{B_0\beta}{3V^2}\right) + C_1 \quad (17)$$

e

$$S_V = R \ln V - \frac{RB_0}{V} \left(1 - \frac{\beta}{2V}\right) - \frac{2R\gamma}{VT^3} \left(1 + \frac{B_0}{2V} - \frac{B_0\beta}{3V^2}\right) + C_2 \quad (18)$$

Caberia aqui uma observação: enquanto que para a equação de Van der Waals, Eq. 12,  $U_V$  e  $S_V$  dependem somente de  $V$ , para a mais exata de Beatty-Bridgman, Eq. 15 e 16, já uma dependência com a temperatura aparece. Porém isto não desfigura a caracterização de energia e entropia de volume, pois são, nas condições usuais, termos corretivos, que aliás aparecem como combinação do parâmetro  $\epsilon$  e de termos do co-volume, Eq. 16.

Terminaremos esta seção com uma incursão ao estado sólido. Neste supõe-se que a energia molar tem um termo  $U_V$  dependente só de volume e representando a energia potencial de interação, e outro térmico,  $U_T$ , o qual depende não só de  $T$  como também de  $V$ , ou seja, num modelo de Einstein, a frequência de vibração dos átomos dependeria também de  $V$  ou seja, indiretamente da pressão externa, o que parece bem natural. Já a entropia no estado sólido é puramente térmica e depende, pela mesma razão que  $U_T$ , de  $T$  e  $V$ . Combinando-se as Eq. 7 e 11, obtem-se

$$U_V(V) + U_T(V, T) - U_R = T(S_T(V, T) - S_R) - \int_{V_R}^V p(V', T) dV' + \int_{T_R}^{TC_V} (V_R, T') \left(1 - \frac{T}{T'}\right) dT' \quad (19)$$

Derivando parcialmente em relação a  $V$  e rearranjando-se os termos tem-se (a integral em  $C_V$  não depende de  $V$ ) a equação de estado:

$$p(V, T) = -\frac{dU_V(V)}{dV} + T \frac{\partial S_T}{\partial V}(V, T) - \frac{\partial U_T}{\partial V}(V, T) \quad (20)$$

(Note-se que poderíamos usar a energia livre "térmica"  $F_T = U_T - TS_T$  no lado direito da equação 20). Esta equação mostra como a dependência da energia e da entropia térmica contribuem junto ao termo puramente mecânico,  $dU_V/dV$ , na equação de estado para o sólido.

### 5. Aplicação dos conceitos de energia e entropia de volume a processos irreversíveis

Num processo natural (irreversível) de um sistema à energia constante, a sua entropia cresce, ou seja, sua variação  $\Delta S$  é positiva. É o caso das expansão livre de um gás, por exemplo, do volume  $V$  a  $V + \Delta V$ . É claro que é a tendência a aumentar a entropia de volume, de variação  $\Delta S_V$ , a motora do processo o qual se realiza mesmo às custas de uma variação  $\Delta S_T$ , negativa, da entropia de temperatura - já que o gás se esfria - mas de tal forma que

$$\Delta S = \Delta S_V + \Delta S_T > 0 \quad (21)$$

Enquanto que para a variação da entropia prevalece a desigualdade, a energia total se conserva, ou seja,

$$\Delta U = \Delta U_V + \Delta U_T = 0 \quad (22)$$

Expressemos  $\Delta S_V$  e  $\Delta U_V$  em termos de seus diferenciais e  $\Delta S_T$  e  $\Delta U_T$  em termos do calor específico a volume constante. Sendo  $\Delta V$  e  $\Delta T$  as variações observadas de volume e de temperatura, temos das Eq. 21 e 22.

$$\frac{\partial S_V}{\partial V} \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T > 0 \quad (23)$$

e

$$\frac{\partial U_V}{\partial V} \Delta V + C_V \Delta T = 0 \quad (24)$$

e eliminando-se  $C_V \Delta T$  na Eq.23 com seu valor obtido da Eq. 24, temos:

$$\frac{\partial S_V}{\partial V} > \frac{1}{T} \frac{\partial U_V}{\partial V} \quad (25)$$

na qual a 2a lei, para o caso de uma expansão brusca, aparece expressa através somente dos coeficientes diferenciais da entropia e da energia de volume. Achando-se as derivadas parciais pelas Eqs. 4 e 10 obtemos:

$$p > 0 \quad (26)$$

relação que usualmente se cumpre. Em tempo: a Eq. 26 parece sugerir (erradamente) que se  $p < 0$ , como num sólido ou líquido sujeito à tensão, o sinal da desigualdade de origem, Eq. 21 ou 23, deveria ser invertido. Esta conclusão, porém, é apressada pois na divisão por

$\Delta V$ , para se obter a Eq.25, admitiu-se  $\Delta V > 0$ . Para  $\Delta V < 0$ , o sinal deveria ser trocado, obtendo-se então  $p < 0$  para  $\Delta V < 0$ . Isto é,  $p\Delta V$  é sempre positivo e as Eq. 21 e 23 sempre válidas.

### 6. A Equação de Clausius-Clapeyron

Esta é uma aplicação direta da 2a lei para mudanças de fase, a qual procede à pressão e temperatura constantes,  $p_e$  e  $T_e$ . Seja a variação total do volume molar é  $\Delta V$  e a correspondente variação de entropia  $\Delta S_V = L/T_e$ , sendo  $L$  o calor latente molar ( $\Delta V$  e  $\Delta S_V$  são algébricos). A Eq. 10 dá diretamente.

$$\frac{L}{T_e} = \Delta V \frac{dp_e}{dT} \quad (27)$$

Uma outra aplicação simples que pode ser feita, agora utilizando a Eq. 4 da energia, é o da obtenção da linha de Maxwell na análise das isotérmicas de mudanças de fase geradas por equações de estado (como a de Van der Waals)<sup>[5]</sup>.

### 7. Comentários Finais

Achamos que tanto o uso de relações integrais como a separação da energia e entropia em termos de volume e temperatura facilitam o aprendizado da Termodinâmica. De um lado as relações integrais são mais concretas pois levam a uma visão de conjunto e de outro a separação em termos de volume e de temperatura que elas permitem realizar, leva, nos casos extremos de gases e sólidos, ao uso intuitivo de conceitos familiares como o de energia cinética e potencial, e auxiliam na conceitualização da entropia, como especialmente a Seção 5 procurou mostrar. Embora tenhamos nos limitado à energia e entropia, extensão a outras grandezas termodinâmicas pode igualmente ser feita. Ressaltamos finalmente que as expressões a que chegamos, essencialmente as Eq.7 e 11, não são originais, embora sejam usualmente apresentadas<sup>[2,3]</sup> sem a ênfase que merecem. As relações integrais são relegadas à Termodinâmica Prática na sua tarefa de confeccionar tabelas e são consideradas de valor didático inferior. Procuramos mostrar que este não é o caso.

**Referências**

1. R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sands, *The Feynman Lectures*, Addison Wesley Publ. Co, Reading MA (1969), Vol.1 pg.45-1
2. F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw - Hill Book Co. N.York (1965), Cap.5 seção 5.8
3. G. N. Hatsopoulos e J. H. Keenan, *Principles of General Thermodynamics* John Wiley & Sons. Inc., N.York (1965), Cap.24.
4. Jui Sheng H. *Principles of Thermodynamics* Scripta Book Co, Wash e McGraw Hill Book Co., N.York (1975) Cap.2.
5. A. Sommerfeld *Thermodynamics and Statistical Mechanics* Academic Press, N.York (1956), Seção 10.