

# Leis da termodinâmica e relações estatísticas básicas

D. M. C. GUIMARÃES e M. A. R. TALAIA

Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro

## 1. Introdução

O presente trabalho tem como suporte o ensino da Termodinâmica na Universidade de Aveiro a alunos dos cursos de Física, Química, Física+Química (ensino) e Biologia. A disciplina intitula-se «Termodinâmica e Física dos Fluidos» (um semestre). Depois de um ensino introdutório da Física dos Fluidos põe-se o problema de abordar, de forma adequada, o ensino da Termodinâmica no curto prazo de que se dispõe.

Neste sucinto trabalho temos ocasião de comentar o que usualmente se designa por leis da Termodinâmica, notando que se trata de enunciados puramente macroscópicos que não fazem referência às propriedades microscópicas dos sistemas, isto é, às moléculas que os constituem. Pode desenvolver-se toda uma Termodinâmica abstracta fundamentada unicamente nos princípios e encontrar, por um método dedutivo, todas as equações satisfeitas pelas funções energia interna e entropia. Mas não se pode esperar encontrar nestas equações mais do que os princípios contêm. Sendo estes muito gerais, a Termodinâmica abstracta perde em poder explicativo o que ganha em generalidade.

Um método completamente diferente consiste em estudar directamente as propriedades de um conjunto de partículas muito numerosas: é a Física Estatística. Grandezas como a energia, a entropia, a temperatura, etc..., aparecem de maneira muito mais concreta. A explicação de toda a ciência da Termodinâmica em termos de conceitos da Mecânica Estatística é um dos grandes triunfos da Física. O inconveniente em seguir tal via, ao nível dos cursos dos primeiros anos universitários, é o de levantar certas dificuldades matemáticas.

Neste trabalho é exemplificado um processo intermediário em que se introduz o

conceito de entropia mediante modelos microscópicos concretos, mas sem a pretensão de demasiada sistematização. A relação entre a entropia e as variáveis de estado decorre depois naturalmente e o ensino prossegue na forma clássica.

A primeira lei não só define o conceito de energia do sistema como indica de que forma ele pode interagir energeticamente com a sua vizinhança, através da fronteira. O princípio da conservação da energia é um corolário da primeira lei para um sistema isolado, ou seja, para um sistema envolvido por uma fronteira totalmente restritiva. A primeira lei não explica o facto de as transformações irreversíveis se darem sempre num sentido bem determinado (por exemplo, um corpo quente arrefece sempre quando é posto em contacto térmico com um corpo frio). Há portanto necessidade de dispor, ao lado do princípio de conservação, de um princípio de evolução.

## 2. Fenómenos irreversíveis. Um exemplo

Na expansão de Joule-Gay-Lussac, o gás (isolado térmica e mecanicamente do meio exterior e inicialmente em equilíbrio termodinâmico estável) sofre uma transformação irreversível, mantendo-se constante a energia interna (Fig. 1).

Ao fim de um certo tempo, aliás muito curto, o gás ocupa uniformemente o conjunto dos recipientes  $R_1$  e  $R_2$ ; os parâmetros macroscópicos que descrevem o estado do gás não variam mais com o tempo e diz-se que o sistema está em equilíbrio. Poder-se-ia imaginar (esse facto não violaria o primeiro princípio) que no caso da agitação térmica todas as moléculas regressassem a  $R_1$ , deixando  $R_2$  vazio. Todavia,

a experiência mostra que uma tal situação nunca se produz, facto que está evidentemente em relação com o número muito elevado das moléculas. Prevemos que as leis que governam

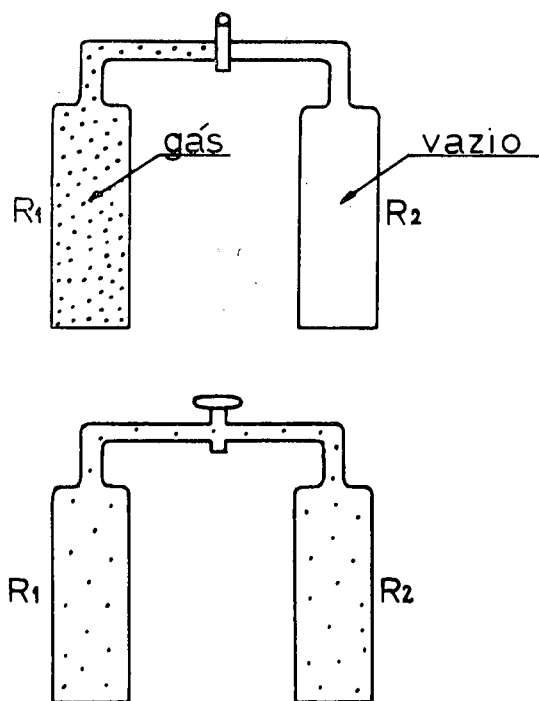


Fig. 1 — Expansão de Joule-Gay-Lussac.

a evolução de um tal sistema são de essência estatística.

### 3. Distinção entre estado macroscópico e estado microscópico

Consideremos um gás perfeito constituído apenas por duas moléculas A e B (Fig. 2) susceptíveis de evoluir num recipiente isolado constituído por dois compartimentos idênticos que comunicam por um orifício. Admite-se que cada uma das moléculas não tem qualquer motivo para preferir um compartimento ao outro.

Idealiza-se a seguinte hipótese simplificadora: só interessa conhecer a concentração molecular média em cada compartimento, e nada mais. Considera-se que os *estados microscópicos* (ou micro-estados) são os estados

fisicamente distintos na base do critério simplificador indicado. *Estado macroscópico* (ou macro-estado) é um estado do sistema caracterizado por um valor bem determinado da concentração em cada compartimento. Ignora-se neste caso ideal a posição das moléculas no respectivo compartimento e a sua velocidade. As duas moléculas A e B são consideradas discerníveis ainda que idênticas. Na introdução qualitativa que agora nos propomos é importante notar que o macro-estado para o qual a densidade é uniforme em todo o recinto é mais provável que os outros visto poder ser realizado de duas maneiras, e os outros de uma só

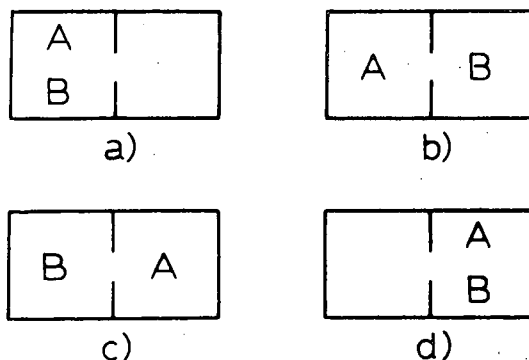


Fig. 2 — a) Um macro-estado que pode ser realizado de uma só maneira; b) e c) Um macro-estado que pode ser realizado de duas maneiras; d) Um macro-estado que pode ser realizado de uma só maneira.

maneira. As probabilidades dos três macro-estados possíveis são evidentemente  $1/4$ ,  $1/2$  e  $1/4$ .

### 4. Noção qualitativa de entropia

Introduzamos agora um número muito elevado  $N$  de partículas no recipiente. Um estado macroscópico, no sentido anteriormente adoptado, ficará bem definido se se conhecer o número  $p$  de partículas num dos compartimentos (há então necessariamente  $N-p$  no outro). O número de micro-estados susceptíveis de realizar este macro-estado é

$$\Omega = C_p^N = \frac{N!}{p!(N-p)!}$$

Por outro lado, temos duas maneiras possíveis de colocar cada partícula e portanto  $2^N$

micro-estados no total. Podemos definir uma probabilidade de encontrar o sistema no macro-estado (p, N-p)

$$P = \frac{1}{2^N} C_P^N$$

Supomos que cada partícula não tem qualquer razão para preferir um compartimento ao outro e admitimos que, no equilíbrio, todos os micro-estados são efectivamente ocupados pelo sistema com a mesma probabilidade.

Com estas hipóteses, o macro-estado mais provável corresponde a  $p = N/2$ , isto é, à igualdade do número de partículas em cada compartimento. É este precisamente o macro-estado observado experimentalmente no equilíbrio. (Comparar com a Fig. 1).

Pode estudar-se sem dificuldade a variação da probabilidade na vizinhança deste estado. Escrevendo  $p = N/2 + n$ , onde  $n$  representa o desvio em relação ao equilíbrio, mostra-se que, para  $N$  grande,  $P(n)$  tende para uma função de Gauss

$$P(n) = P(0) e^{-2n^2/N}$$

O desvio quadrático médio é  $\sqrt{N}/2$  e, para um tal desvio, a variação relativa de densidade média é

$$\frac{\sqrt{N}/2}{N/2} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Com  $N = 6.10^{23}$  (Número de Avogadro), vê-se que este desvio é praticamente inobservável macroscopicamente. A distribuição de Gauss é extremamente «ponteaguda», e o sistema nunca se afasta apreciavelmente do estado mais provável em que cada compartimento contém  $N/2$  partículas. Para um gás rarefeito poderá haver desvios do equilíbrio que se produzem espontaneamente e que são designados por flutuações.

Vimos que um macro-estado caracterizado por um excesso  $n$  de partículas num dos compartimentos em relação ao equilíbrio pode ser realizado de

$$\Omega = \frac{N!}{(N/2 + n)! (N/2 - n)!}$$

maneiras diferentes. Se se «abandona» o sistema numa situação em que  $n \neq 0$ , a exper-

iência mostra que ele tem tendência a evoluir para o estado de equilíbrio para o qual  $n = 0$ . Correlativamente,  $\Omega$  tem tendência a aumentar até atingir o seu valor máximo:

$$\Omega_0 = \frac{N!}{(N/2!)^2}$$

O número  $\Omega$  goza da propriedade essencial de aumentar quando o sistema (isolado) é sede de uma transformação irreversível. É essencial notar que existe uma certa função de estado associada a um sistema físico isolado que deve necessariamente aumentar quando este sistema é sede de transformações irreversíveis.

Procuremos construir uma tal função de estado  $S$  que se chama *entropia*. Qualquer função crescente de  $\Omega$  é em princípio aceitável, mas por razões que o desenvolvimento da teoria justifica, a entropia deverá ser aditiva. A entropia de um sistema constituído pela justaposição de dois sub-sistemas independentes respectivamente de entropias  $S_1$  e  $S_2$  deve ser  $S_1 + S_2$ . Cada macro-estado pode ser realizado de  $\Omega_1$  maneiras para um dos sub-sistemas e do mesmo modo teremos  $\Omega_2$  maneiras para o outro. Haverá  $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$  maneiras para o conjunto. É natural escrever

$$S = k \ln \Omega$$

para a entropia do conjunto, já que vem

$$S = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

O desenvolvimento da teoria leva a identificar a constante  $k$  (a priori arbitrária) com a constante de Boltzmann.

##### 5. Estados acessíveis de um sistema, postulado fundamental da mecânica estatística e a aproximação do equilíbrio

Vamos aproximar da realidade o modelo de sistema que vimos a considerar, limitando-nos todavia ao caso de um gás perfeito monoatômico. Átomos e moléculas são apro-

riamente descritos em termos da Mecânica Quântica. Uma descrição em termos da Mecânica Clássica pode ser todavia uma aproximação útil, como vamos ver. Antes de procurar especificar o estado do nosso gás, vamos começar com um caso muito simples — uma partícula única numa dimensão. Este sistema pode ser completamente descrito em termos da sua coordenada de posição  $x$  e do correspondente momento  $p_x$ . A situação está geometricamente representada na Fig. 3.

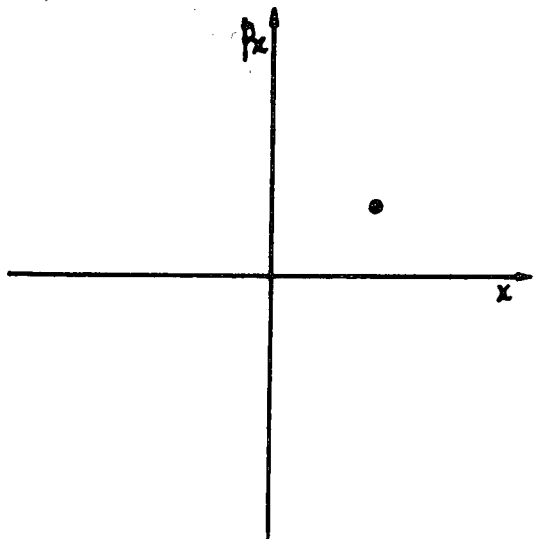


Fig. 3 — Espaço de fase clássico para uma única partícula numa dimensão.

O dado de  $x$  e  $p_x$  é equivalente a especificar um ponto neste espaço bidimensional (designado usualmente por «espaço de fase» na nomenclatura de Gibbs). À medida que a coordenada e o momento da partícula variam no tempo, o ponto representativo move-se através deste espaço de fase.

Quando se põe o problema de contar os estados possíveis da partícula, é conveniente dividir os domínios das variáveis  $x$  e  $p_x$  em intervalos discretos arbitrariamente pequenos do ponto de vista clássico. A Fig. 4 mostra o espaço de fase subdividido em pequenas células de igual tamanho e de volume bidimensional (i.e., área)

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h_0$$

onde  $h_0$  é uma constante pequena com as dimensões de momento angular.

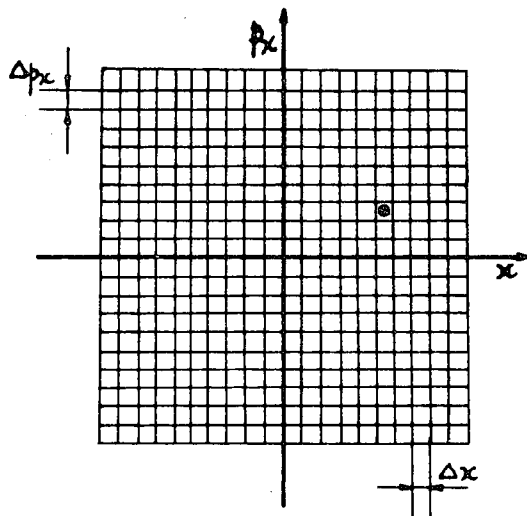


Fig. 4 — Espaço de fase subdividido em células iguais de volume  $\Delta x \cdot \Delta p_x = h_0$

O estado do sistema pode então ser especificado pela indicação de que o ponto representativo  $(x, p_x)$  se situa numa célula particular do espaço de fase.

Consideremos agora  $N$  moléculas de massa  $m$  encerradas num recipiente paralelipédico. Tomemos eixos coordenados rectangulares paralelos aos lados do paralelipédo. Suponhamos as paredes do recipiente rígidas e restritivas a uma interacção do tipo «calor»: o gás não pode trocar energia com o meio exterior. Numeremos as moléculas: 1, 2, ...,  $i$ , ...,  $N$ . O estado da molécula  $i$  é perfeitamente definido se forem conhecidas as coordenadas  $(x_i, y_i, z_i)$  e as componentes do vector quantidade de movimento  $(p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$ . Esta molécula tem então a energia

$$E_i = \frac{1}{2m} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)$$

O dado simultâneo do vector posição e do vector quantidade de movimento para a molécula  $i$  é equivalente ao dado do vector de componentes  $(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$  num espaço a seis dimensões (espaço das fases). Vemos que qualquer micro-estado do gás fica definido por  $N$  pontos distribuídos no espaço das fases;

cada ponto representa o estado de cada uma das  $N$  moléculas. No decurso do tempo estes pontos deslocam-se no espaço das fases devido à agitação térmica. Designa-se por *estado acessível* qualquer micro-estado ao qual o sistema pode aceder por efeito da agitação térmica, verificando-se as restrições impostas: volume  $V$  constante e energia interna  $U$  constante, isto é,

$$\sum_{i=1}^N E_i = U = \text{Cte}$$

Em teoria clássica, as coordenadas  $x_1, \dots, p_{x1}, \dots$  podem tomar qualquer valor (supondo as restrições respeitadas). Resulta uma infinidade de micro-estados possíveis e a teoria a desenvolver parece abalada. É a Mecânica Quântica que permite levantar esta dificuldade. Decomponhamos o espaço das fases em domínios elementares de lados  $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ . O macro-estado que temos em mente é caracterizado pelos valores dos parâmetros  $U$  e  $V$  que são as restrições impostas. A energia interna  $U$  é a soma das energias cinéticas de translacção  $E_i$  das moléculas.  $E_i$  não depende dos parâmetros de posição ( $x_i, y_i, z_i$ ) da partícula. Daqui se infere que o número total de micro-estados susceptíveis de conduzir ao macro-estado ( $U, V$ ) se pode escrever sob a forma de um produto  $\Omega = f(U) \cdot g(V)$  de uma função da energia por uma função do volume. Não procuraremos explicitar  $f(U)$  mas é fácil calcular  $g(V)$ . Com efeito, a partição em domínios implica uma partição do sub-espaço das posições em volumes elementares  $v = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ . O seu número é evidentemente  $V/v$ . Há portanto  $V/v$  maneiras de colocar uma molécula,  $(V/v)^2$  maneiras de colocar duas, e  $(V/v)^N$  maneiras de colocar  $N$ , ou seja,

$$g(V) = (V/v)^N$$

O número  $\Omega$  depende portanto de  $v$ ; é necessário dar a  $v$  um significado físico bem determinado. Ora as relações de Heisenberg estabelecem que

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h \quad (h: \text{constante de Planck})$$

Consequentemente, o volume mais pequeno do espaço das fases que é possível conceber tem

o valor  $h^3$ ;  $\Omega$  e a entropia resultam determinados de maneira única. (Vemos que as descrições clássica e quântica são muito semelhantes; na discussão que acabamos de fazer, uma célula do espaço das fases na descrição clássica é análoga a um estado quântico na descrição em termos da mecânica quântica).

Poder-se-iam generalizar as noções introduzidas a um sistema material qualquer. Por razões óbvias, mantemos o nosso modelo de gás perfeito monoatômico.

Retomemos a situação representada na Fig. 1 que agora esquematizamos na Fig. 5.

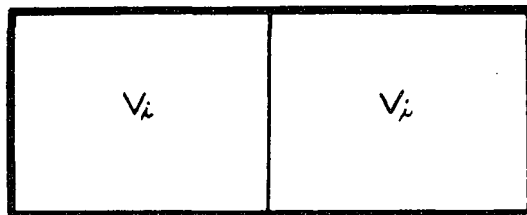


Fig. 5 — Um sistema constituído por uma caixa que contém um gás dividida por uma partição em duas partes iguais cada uma de volume  $V_i$ .

Imaginemos retirada a partição e designemos por  $\Omega(E)$  o número de estados acessíveis ( $E$  representa aqui o conjunto dos estados acessíveis). Os macro-estados diferem entre si pelo número  $p$  de partículas existentes em cada metade da caixa. Se se fixar o número  $p$  (introduzindo a partição) acrescenta-se uma restrição «interna» ao sistema que atingirá o equilíbrio tendo em conta esta restrição. Levantemos a restrição; o parâmetro correspondente  $p$  (parâmetro livre) é livre de variar, e o macro-estado inicial no qual o sistema se encontrava quando a restrição interna estava presente, não é mais em geral um estado de equilíbrio. Espontaneamente, o sistema vai evoluir até que todas as grandezas macroscópicas se tornem em média independentes do tempo. Será este o estado de equilíbrio a que correspondem valores bem definidos dos parâmetros livres. Este macro-estado de equilíbrio que não depende do tempo é inteiramente determinado pelas restrições iniciais impostas (volume total  $V$ , energia  $U$ ).

Como não há motivo para o sistema preferir um micro-estado a outro, admite-se o

seguinte Postulado Fundamental da Mecânica Estatística: *Todos os estados acessíveis de um sistema isolado são equiprováveis.*

Este postulado permite calcular a *probabilidade a priori* que o sistema tem de se encontrar num macro-estado particular correspondente a um sub-conjunto  $e$  do conjunto  $E$  dos estados acessíveis. Esta probabilidade tem o valor  $\Omega(e)/\Omega(E)$  onde  $\Omega(e)$  e  $\Omega(E)$  designam o número de elementos de  $e$  e  $E$  respectivamente.

Suponhamos que na Fig. 5 o gás está inicialmente confinado à metade esquerda da caixa, e que a metade direita está vazia. Imaginemos que a partição é removida num instante inicial  $t$ . Imediatamente após este acto, as moléculas não estão certamente distribuídas com igual probabilidade por todos os estados que na nova situação lhes são oferecidos. Todavia, a situação de equilíbrio final em que a densidade das moléculas é uniforme em toda a caixa é atingida muito rapidamente. O tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido é designado por «tempo de relaxação». O problema de calcular a taxa da aproximação do equilíbrio é difícil. Por outro lado, sabemos que os sistemas isolados tendem a aproximar-se do equilíbrio desde que se espere tempo suficiente. A tarefa de calcular as propriedades dos sistemas em situações *independentes do tempo* é então simples (em princípio) porque apenas requer argumentos baseados no postulado estatístico fundamental de iguais probabilidades a priori.

O estado de equilíbrio é o macro-estado cuja probabilidade, e também o número de estados acessíveis correspondentes  $\Omega_0$ , são máximos. Para todo o sistema macroscópico que contém um grande número de partículas, a probabilidade de encontrar o sistema num outro macro-estado cai de modo extremamente rápido desde que os parâmetros se afastam do seu valor no equilíbrio.

## 6. Enunciado do segundo princípio

Historicamente, a impossibilidade de todo um tipo de fenómenos (do género dos fenómenos irreversíveis a que atrás nos referimos)

foi consagrada por enunciados, desempenhando o papel de princípios, e alheios a qualquer teoria microscópica. Recordamos aqui esses enunciados.

Enunciado de Lord Kelvin: não existe motor que funcionando de maneira cíclica produza trabalho a partir de uma única fonte de calor.

Enunciado de Clausius: não existe processo cujo único efeito fosse fazer passar calor de uma fonte fria para uma fonte quente.

Sendo posto desta forma o princípio de evolução (demonstra-se aliás que os enunciados de Lord Kelvin e Clausius são equivalentes), daí se deduz toda uma Termodinâmica abstracta, que explica as propriedades macroscópicas dos sistemas reais, mas ao preço de raciocínios especiais e por vezes delicados.

Na linha do que vem sendo exposto, preferimos encarar o aspecto microscópico das coisas: no quadro da Física Estatística os enunciados anteriores tornam-se teoremas.

Daremos então o enunciado do Segundo Princípio em termos de entropia.

*Todo o sistema é caracterizado por uma função de estado  $S$  chamada entropia. Quando um sistema isolado é sede de transformações irreversíveis, a sua entropia aumenta. Quando o máximo é atingido, o sistema está em equilíbrio termodinâmico.*

*Por definição:  $S = k \ln \Omega$ , sendo  $k$  a constante de Boltzmann e  $\Omega$  o número de micro-estados susceptíveis de realizar o estado macroscópico no qual o sistema se encontra.*

Supõe-se existir a função  $S$  para todo o sistema físico que permanece num dado macro-estado, seja de equilíbrio ou não. É uma função dos parâmetros que definem o macro-estado:  $S(U, V, N, x, \dots)$ . (Nota:  $x$  representa aqui um parâmetro suplementar para definir o macro-estado; no exemplo apresentado era o número de partículas  $p$  num dos compartimentos).

Pela sua definição, a função  $S$  é única. É evidente que se trata de uma função de estado, dado que todo o estado macroscópico é realizado por um número bem determinado de micro-estados. A entropia deve poder exprir-

mir-se completamente por meio das variáveis macroscópicas habituais: pressão, volume, etc.... É o que veremos a seguir.

## 7. Relação entre a entropia e as variáveis de estado

Na sequência da exposição que vem sendo feita, é de referir a axiomática da Tisza (ref.<sup>a</sup> n.º 7) que estabelece num certo número de enunciados a estrutura básica da Termodinâmica Macroscópica de Equilíbrio. Aqui, a entropia é um instrumento conceptual e a base de postulados é formulada em termos de variáveis que põem em destaque a simetria intrínseca da teoria de forma elegante.

Decerto, a variação das variáveis (extensivas) livres é determinada pela dinâmica microscópica do sistema. Trata-se, em geral, de um problema teórico formidável (como já referimos), que pode ser resolvido, todavia, por aproximações sucessivas. O primeiro passo explora as simplificações que decorrem da tendência para o equilíbrio termodinâmico: em sistemas isolados as variáveis extensivas livres tendem para valores constantes que são determinados como soluções de um problema condicionado de extremo (máximo); a função em questão é a entropia, expressa como função das variáveis extensivas (equação fundamental do sistema). As variáveis intensivas são introduzidas de maneira sistemática como derivadas da equação fundamental expressa nas suas variáveis naturais. O desenvolvimento da teoria permite utilizar estas derivadas como variáveis independentes sempre que considerações de ordem teórica ou experimental tornem esse procedimento indicado.

Por motivos pedagógicos, a matéria pode ser introduzida do modo que a seguir é delineado.

### 7.1. Temperatura

Consideremos um sistema isolado. No equilíbrio, a entropia só é função dos parâmetros impostos,  $S(U, V, x)$ .

Escrevamos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, x} = \frac{1}{T}$$

A grandeza  $T$  assim definida designa-se por *temperatura termodinâmica* do sistema. Facilmente se mostra que há identidade qualitativa entre a temperatura assim definida e a temperatura absoluta da escala dos gases perfeitos. Demonstra-se a identidade da escala termodinâmica de temperatura e da escala dos gases perfeitos, para o que é essencial a escolha da constante de Boltzmann  $k$  na definição de entropia.

### 7.2. Pressão

Escrevamos para definição da pressão  $P$  de um sistema no equilíbrio

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, x}$$

A grandeza assim definida é intensiva e tem as dimensões de uma pressão. Relativamente a dois sistemas em equilíbrio térmico, facilmente se estabelece que o sistema de maior pressão tem tendência natural a aumentar de volume; a condição de equilíbrio com respeito às variações de volume é equivalente à igualdade das pressões.

### 7.3. Generalização

A todo o parâmetro extensivo  $x$  se pode associar uma grandeza intensiva conjugada  $X$  definida pelo mesmo processo:

$$X = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{U, y}$$

onde  $y$  designa todos os outros parâmetros extensivos além de  $x$  e  $U$ . Em relação a variações da grandeza  $x$ , o equilíbrio entre dois sistemas  $A$  e  $B$  imporá a igualdade  $X_A = X_B$ .

## 8. Identidade termodinâmica e relação fundamental para o cálculo das variações de entropia

As definições de  $T$  e  $P$  permitem escrever para um sistema simples (sistema homogêneo

cujo equilíbrio só depende das variáveis U e V):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

ou

$$dU = T dS - P dV$$

Esta identidade muito importante é válida para qualquer transformação infinitesimal, reversível ou não, visto que todas as grandezas que nela figuram são funções de estado ou as suas diferenciais.

Introduzindo as variáveis conjugadas X e x, teremos:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{X}{T} dx$$

ou seja

$$dU = T dS - P dV + X dx \quad (1)$$

O cálculo da entropia é muito complexo a partir da fórmula de definição  $S = k \ln \Omega$ . Mas este cálculo torna-se muitas vezes fácil utilizando um método macroscópico. Partamos da identidade termodinâmica (1).

Para um sistema que troque trabalho com o meio exterior por intermédio das forças de pressão e de uma outra variável intensiva X, e se a transformação é reversível, temos também:

$$\begin{aligned} dW_{\text{rev}} &= -P dV + X dx \\ dU &= dQ_{\text{rev}} - P dV + X dx \end{aligned} \quad (2)$$

A identificação das expressões (1) e (2) de dU dá:

$$T dS = dQ_{\text{rev}} \quad \text{ou}$$

$dS = dQ/T$  para uma transformação reversível.

Este resultado é ainda válido para as transformações quase estáticas onde as fontes de irreversibilidade estão localizadas no exterior do sistema estudado.

Para calcular a variação de entropia de um sistema que passa de um estado inicial (1) a um estado final (2) basta integrar dS:

$$S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

com a condição de se seguir uma via reversível.

Com a entropia é uma função de estado, este integral representa a variação de entropia do sistema em toda a transformação real que admite (1) e (2) como estados extremos. Mas o cálculo de  $S_2 - S_1$  só é possível se se souber imaginar uma transformação reversível ligando os dois estados.

## 9. Conclusão

O estudo da «Termodinâmica e Física dos Fluidos» é acompanhado ou imediatamente seguido, para todos os cursos referidos, por disciplinas da área da Estatística ou Física Estatística. Pode pensar-se na apresentação da Termodinâmica, Teoria Cinética e Mecânica Estatística de um ponto de vista unificado e moderno. Estas disciplinas oferecem um terreno ideal para a familiarização com a noção de modelo, pondo em discussão alguns dos conceitos físicos básicos. Nesta curta exposição houve oportunidade de demonstrar o mecanismo da relação tão importante no domínio das ciências físicas, entre o modelo teórico e a experiência.

## REFERÊNCIAS

- BRUHAT, G. e KASTLER, A. — *Thermodynamique*, Masson (1962).
- ROCARD, Y. — *Thermodynamique*, Masson (1952).
- ZEMANSKY, M. W. e DITTMAN, R. H. — *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill (1981).
- HOLMAN, J. P. — *Thermodynamics*, McGraw-Hill (1981).
- REIF, F. — *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill (1965).
- TOLMAN, R. C. — *The Principles of Statistical Mechanics*, Dover Publications (1979).
- TISZA, L. — *Generalized Thermodynamics*, The M.I.T. Press (1960).
- GUIMARÃES, D. M. C. e TALAIA, M. A. R. — «O ensino da Termodinâmica nos primeiros anos dos cursos universitários». Comunicação apresentada na 6.<sup>a</sup> Conferência Nacional de Física, Aveiro, 26-29 Setembro (1988).