

In this house, we obey the laws of thermodynamics!
Homer Simpson⁷²

Se um processo conserva energia, a primeira lei não impõe nenhuma restrição para que ele ocorra somente em um certo sentido. Caso o sentido inverso também seja possível, o processo é dito **reversível**. Mas embora as leis da mecânica, as quais regem o movimento microscópico (clássico), sejam reversíveis ($v \rightarrow -v$ e $t \rightarrow -t$), macroscopicamente muitos processos ocorrem somente em um sentido, ou seja, são **irreversíveis**. Alguns exemplos dessa assimetria fundamental da natureza: *i*) o calor passando de um corpo com temperatura alta para um de temperatura mais baixa e *ii*) a expansão livre. Portanto, deve existir outro princípio geral que identifique os processos que, mesmo obedecendo à primeira lei da Termodinâmica, nunca ocorrem. Algo que determina, então, o sentido da flecha do tempo. O que distingue passado e futuro? A resposta é a segunda lei da termodinâmica! Há dois enunciados, equivalentes, para a segunda lei embasados em séculos de testes experimentais, e que formalizam os resultados dessas observações empíricas⁷³.

Formulação de Kelvin-Planck:

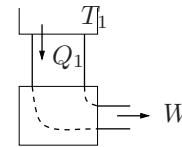
É impossível realizar um processo cujo **único** efeito seja remover calor de um reservatório⁷⁴ térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

Por **único efeito** entendemos que o sistema volta ao estado inicial, ou seja, o processo é cíclico. Por exemplo, durante uma expansão isotérmica de um gás ideal, como $\Delta U = 0$, temos $W = Q$, ou seja, todo calor injetado no sistema é transformado em trabalho. **Porém**, o enunciado acima não é violado pois este não é o único efeito, o estado final possui um volume diferente do inicial.

Em um ciclo, $\Delta U = 0$, então pela primeira lei⁷⁵:

$$W = Q = |Q_q| - |Q_f|,$$

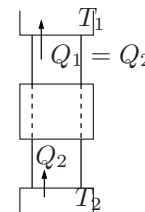
onde q e f se referem aos dois reservatórios com $T_q > T_f$. Note que, aqui, Q é o calor *líquido* no ciclo, a diferença entre o que entra e o que sai. Por esta formulação, é impossível ter $Q_f = 0$ (ou equivalentemente, só uma fonte) e, portanto, $\eta = 1$. Ou seja, não podemos ter um motor perfeito. Em termos do diagrama de fluxos, não existe um motor do tipo:



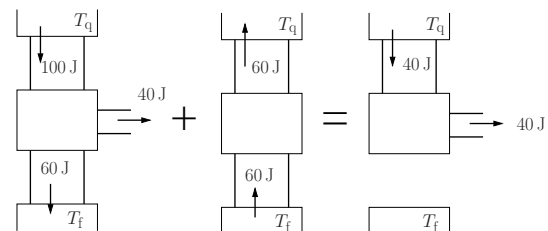
Formulação de Clausius:

É impossível realizar um processo cujo **único** efeito seja transferir calor de um corpo para outro cuja temperatura seja mais elevada⁷⁶.

Em outras palavras, não existe um refrigerador perfeito que funcione sem receber energia. Em termos do diagrama de fluxos, o enunciado afirma que não existe um refrigerador miraculoso:



Pode-se mostrar que estes enunciados são equivalentes. Supondo que o enunciado de Clausius seja falso, acoplamos um refrigerador perfeito a uma máquina normal. Essas duas máquinas, efetivamente, correspondem a um motor perfeito, falsificando o enunciado de Kelvin-Planck:



Por outro lado, caso o enunciado de Kelvin-Planck seja falso, acoplamos um refrigerador normal a uma máquina perfeita:

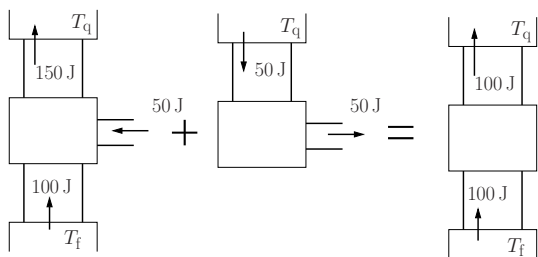
⁷²Após Lisa ter construído um *moto perpetuo* cuja energia aumentava com o tempo, em The Simpsons (S06E21, “The PTA disbands”).

⁷³Essas formulações da segunda lei seguem a evolução histórica do assunto. Formulações mais gerais não fazem referência à máquinas térmicas, e sim à entropia.

⁷⁴Um reservatório (ou fonte) é um sistema que, por ser muito grande, não tem suas propriedades (temperatura, pressão, potencial químico, etc) alteradas por variações finitas de energia, volume ou número de partículas.

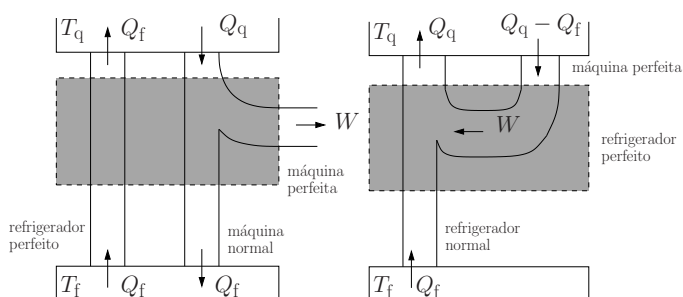
⁷⁵Como o calor pode se referir ao que sai/entra no reservatório e ao que entra/sai na máquina, para evitar ambiguidades, usamos o módulo.

⁷⁶Experimentalmente, o corpo com maior temperatura será aquele que, em contato com outro à temperatura diferente, perderá calor.



Assim, a existência de uma máquina perfeita implica na existência de um refrigerador perfeito, e vice-versa.

Podemos generalizar o argumento acima para valores arbitrários, obtendo uma máquina efetiva perfeita, onde o calor líquido que entra no sistema, $|Q_q| - |Q_f|$ é completamente transformado em trabalho. Inversamente, conseguimos retirar Q_f da fonte fria, eliminando na fonte quente, sem o uso de trabalho.



O enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei impede a existência de um processo cíclico cujo único efeito seja retirar energia (na forma de calor) de uma única fonte térmica e transformá-la toda em trabalho. Se tivermos apenas um reservatório, a fração deste calor que não pode ser aproveitada deve permanecer no sistema, aumentando sua energia interna⁷⁷. Mas isto impede que o sistema retorne ao seu estado inicial, não satisfazendo então a condição de “único efeito”. Assim, precisamos de um segundo reservatório para transferir esse calor e eliminar o excesso de energia. O caso mais simples possível, portanto, envolve dois reservatórios a temperaturas diferentes. **Sadi Carnot** estabeleceu o limite máximo de eficiência para uma máquina trabalhando com dois reservatórios.

O **Teorema de Carnot** afirma

Entre dois reservatórios térmicos, nenhuma máquina pode funcionar mais eficientemente do que uma máquina de Carnot, cuja eficiência é

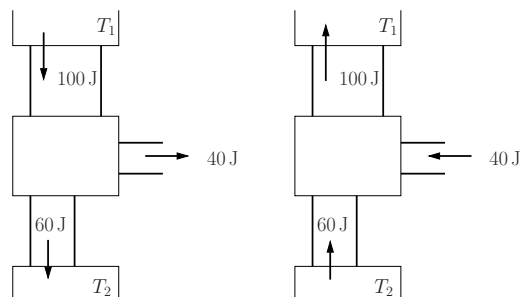
$$\eta_R = 1 - \frac{T_f}{T_q}, \quad T_f < T_q \quad (56)$$

independentemente do material e dos processos envolvidos. Um corolário é:

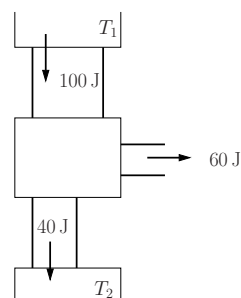
Todas as máquinas térmicas reversíveis que operam entre os mesmos reservatórios têm a mesma eficiência.

Como $\eta < 1$, nenhum sistema pode estar a 0 K, ou seja, o zero absoluto é inatingível.

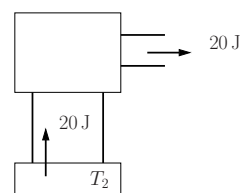
Exemplo 31: Considere uma máquina reversível que opera entre dois reservatórios, T_1 e T_2 .



A eficiência dessa máquina é $\eta = 40/100 = 0.4$. Tomamos outra máquina, reversível ou não, funcionando entre os mesmos reservatórios mas supondo, hipoteticamente, uma eficiência **maior** do que a máquina acima. Por exemplo, com $\eta = 0.6$:



Se a combinarmos com o refrigerador anterior:



Assim, o trabalho líquido produzido seria 20 J, a mesma quantidade absorvida pelo sistema na forma de calor, e nenhum calor sendo liberado. Portanto, a existência de uma máquina mais eficiente do que a de Carnot violaria a segunda lei!

De qualquer maneira, não se exclui a possibilidade da segunda lei ser violada fora de seu domínio de aplicação (por exemplo, em sistemas muito pequenos, longe do limite termodinâmico).

⁷⁷A outra possibilidade seria ser devolvida ao reservatório, mas isso seria equivalente a receber menos calor inicialmente.