FIS00183 - Física III-C - Aula 15

Jeferson J. Arenzon – 27 de setembro de 2020

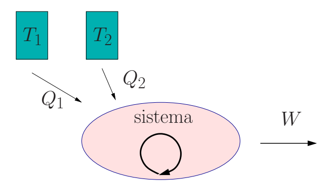
Macroscopic systems do not behave as they do in order to frustrate our attempts to build an engine that takes heat from a colder to a hotter body. Therefore, our basic thermodynamic laws should not be formulated in that way. Instead, . . . (they) should reflect, simply and accurately, the true mechanism that is driving the system's macroscopic behavior.
Garrod, *Statistical Mechanics and Thermodynamics* (1995)

Uma máquina que troca calores Q_i com dois reservatórios térmicos (no caso, $Q_1 > 0$ e $Q_2 < 0$) e produz trabalho ($W = \sum_i W_i$) deve ser, no máximo, tão eficiente quanto uma máquina reversível. Assim:

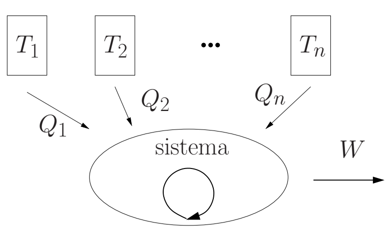
$$\underbrace{1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}}_{\eta} \leq \underbrace{1 - \frac{T_2}{T_1}}_{\eta_{\text{Carnot}}} \longrightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

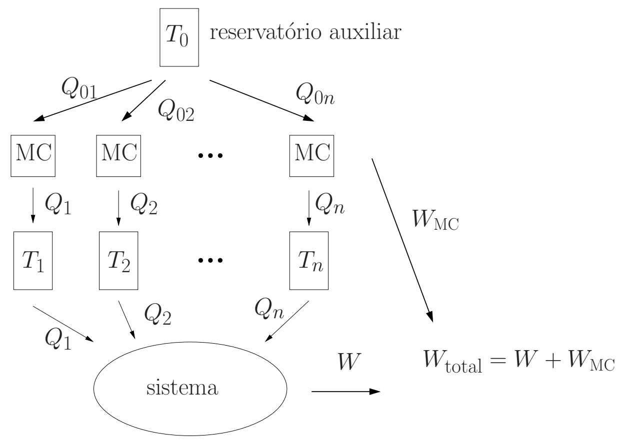
onde a igualdade é válida quando o ciclo é reversível.



Este resultado, que é consequência da segunda lei da termodinâmica, pode ser generalizado para n reservatórios, o que permitirá introduzir uma nova quantidade física, a entropia[89]. Considere um processo cíclico no qual um sistema troca calor (Q_i, positivo, negativo ou nulo) com n fontes térmicas[90] diferentes (caracterizadas pela temperatura T_i), realiza trabalhos positivos ou negativos, e retorna ao estado inicial (essas etapas não precisam ser, necessariamente, reversíveis). Para podermos aplicar a segunda lei da termodinâmica (enunciado de Kelvin-Planck) e decidir se a máquina pode funcionar ou não (e em qual sentido), precisamos descrever este sistema em termos de uma máquina (efetiva) operando com um único reservatório, nas condições do enunciado.



Para que todas as fontes também retornem ao estado inicial, introduzimos um reservatório térmico auxiliar à temperatura T_0 e uma máquina de Carnot[91] para cada fonte térmica: se retiramos Q_i da i-ésima fonte, a máquina de Carnot repõe este calor à ela, extraindo Q_{0i} da fonte auxiliar. Deste modo, somente o reservatório auxiliar não retorna ao estado inicial.



Como é uma máquina de Carnot que opera entre o reservatório auxiliar e o i-ésimo reservatório, este calor é[92]

$$\frac{Q_i}{Q_{0i}} = \frac{T_i}{T_0} \rightarrow Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i.$$

Note que Q_i e Q_{0i} têm o mesmo sinal (se Q_i for positivo, Q_{0i} também é, e vice-versa). No final do ciclo, todas as fontes[93] voltaram aos seus respectivos estados iniciais e o único efeito da operação foi extrair do reservatório auxiliar o calor total, acumulado sobre o ciclo,

$$Q_0 = \sum_i Q_{0i} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i},$$

e a realização, pela primeira lei, de igual quantidade de trabalho (incluindo o feito pelas máquinas de Carnot),

$$Q_0 = W_{\text{total}}.$$

Pela segunda lei, não podemos extrair calor de uma fonte e transformá-lo completamente em trabalho. Mas para o processo inverso, em que todo o trabalho é convertido em calor, não há problema. Assim, este calor deve ser ou negativo

[89] *Tropos*, em grego, significa transformação.

[90] O caso $n = 2$, com fontes muito grandes (reservatórios), corresponde à situação com duas fontes do ciclo de Carnot, o qual é generalizado aqui.

[91] Como a máquina é reversível, pode funcionar também como refrigerador. O trabalho acumulado por todas elas, W_{MC}, pode ser devolvido ao reservatório térmico auxiliar ou entregue junto com W.

[92] Note que não podemos simplesmente extrair calor do reservatório auxiliar e entregar diretamente a uma fonte, pois algumas podem ter $T_i > T_0$, o que tornaria impossível a troca espontânea. Precisamos então uma máquina de Carnot intermediária, o que envolve algum trabalho (feito ou recebido). Esta máquina extrai Q_{0i} e rejeita Q_i.

[93] O sistema original, as fontes térmicas e as máquinas de Carnot auxiliares, tomados em conjunto, formam uma grande máquina efetiva. Assim, o universo é composto por essa máquina e o reservatório auxiliar.

(quando trabalho é convertido em calor, ou seja, um processo irreversível) ou nulo (nenhum calor é extraído do reservatório e o processo é reversível):

$$Q_0 \leq 0 \Longrightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \tag{58}$$

conhecida como a **desigualdade de Clausius**. No caso de uma distribuição contínua de fontes:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \tag{59}$$

Se todo o processo for reversível, o ciclo invertido ($Q_i \to -Q_i$) ainda deve obedecer a desigualdade de Clausius:

$$-\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \to \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0,$$

o que somente pode ocorrer se $\sum_i Q_i/T_i = 0$. Assim, de fato, a igualdade vale para processos reversíveis.

Em um ciclo irreversível, a função acima não retorna ao valor original (neste caso, a integral é estritamente negativa) e $\oint \delta Q/T$ não representa uma função de estado. A igualdade ocorre quando o processo é reversível. Esta é uma das condições necessárias para uma função ser associada a um estado (num ciclo fechado, sua variação é nula). Além disso, uma função de estado deve depender somente dos estados inicial e final de um processo, mas não do caminho entre eles. Vamos considerar um processo **reversível** indo do estado A para o B e retornando por um caminho diferente, mas também reversível. Da equação acima:

$$\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}\,(1)} \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} + \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}\,(2)} \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} = 0.$$

Como cada processo é reversível:

$$\int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}\,(2)} \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} = -\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}\,(2)} \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} \to \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}\,(1)} \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}\,(2)} \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T}. \tag{60}$$

Isto é, como (1) e (2) são processos **reversíveis** arbitrários, a quantidade $\int \delta Q/T$ não depende do caminho escolhido, ou seja, do processo.

Estas duas propriedades nos permitem definir uma função de estado, a entropia, que vale

$$S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}} = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T}. \tag{61}$$

O índice R nos lembra que utilizamos um processo reversível na definição. A unidade da entropia é J/K. Em forma diferencial, a equação acima fica:

$$\delta Q = T dS, \tag{62}$$

e podemos escrever a primeira lei da termodinâmica como $dU = TdS - PdV$.