

7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

Processos (im)possíveis

- Se quisermos projetar uma máquina capaz de realizar uma determinada tarefa, que critérios físicos devem ser obedecidos para que nosso dispositivo seja útil?
- Dois critérios:
 - A máquina deve obedecer as leis da mecânica, incluindo a conservação da energia.
 - O processo deve levar ao máximo aumento da entropia.
- **Se as mudanças feitas correspondem ao aumento máximo permitido na entropia total, sem nenhuma mudança na energia total, então nenhuma lei fundamental impede a existência de um processo apropriado.**

Processos quase-estáticos e reversíveis

- Para definir e caracterizar os estados termodinâmicos e, a partir de então, descrever os processos possíveis, precisamos definir o espaço de configurações termodinâmico.
- Para sistemas simples esse é um espaço abstrato varrido por eixos de coordenadas que correspondem a entropia S e os parâmetros extensivos U, V, N_1, \dots, N_r do sistema.
- A relação fundamental $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ define uma superfície no espaço de configurações termodinâmico. Fazendo a mudança de notação já utilizada antes, podemos escrever a função de estado como

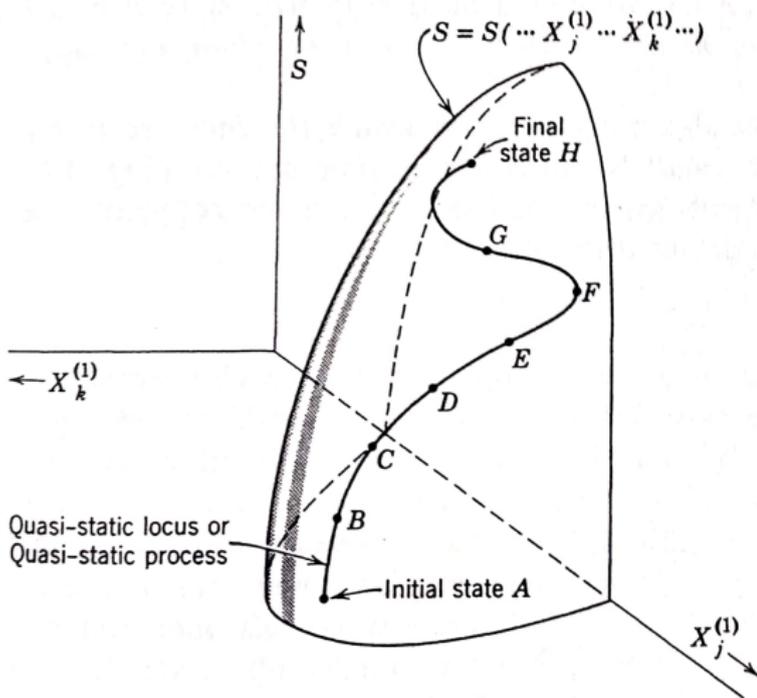
$$S = S(U, X_1, X_2, \dots, X_t) = S(X_0, X_1, X_2, \dots, X_t)$$

- Note que a superfície está sujeita a condição

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\dots, X_j, \dots} \equiv \frac{1}{T} > 0 \quad (\text{positivo})$$

e que U é uma função com valor fixo quando dado S, \dots, X_j, \dots .

- Com isso podemos construir a figura esquemática abaixo



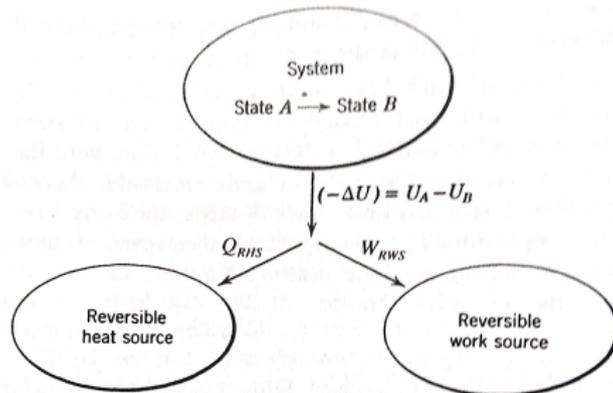
Digitalizado com CamScanner

- A curva é um processo quase-estático: uma sucessão ordenada de estados de equilíbrio.

- Um processo quase-estático é uma sucessão ordenada de estados de equilíbrio. Esse processo é um conceito idealizado. Processos reais envolvem estados intermediários fora do equilíbrio que não podem ser representados no espaço de configurações. Processos reais são dados por uma sucessão temporal de estados de não-equilíbrio enquanto os processos quase-estáticos são uma simples sucessão ordenada de estados de equilíbrio, sem envolver considerações sobre taxas, velocidades ou tempo.
- **A identificação de $-PdV$ como o trabalho mecânico e de TdS como o calor transferido é válida somente para processos quase-estáticos.**
- O sistema sai do estado de equilíbrio A para o estado de equilíbrio B se, e somente se, B tiver a máxima entropia entre todos os novos estados acessíveis. Além disso, a entropia de B deve ser maior do que a entropia de A . Esse processo $(A, S_A) \rightarrow (B, S_B > S_A)$ é um processo irreversível.
- No caso limite em que num processo quase-estático o aumento da entropia é muito pequeno temos um processo reversível: A entropia do estado final será igual a do estado inicial.

Teorema do Trabalho Máximo

- A propensão do sistema em aumentar sua entropia é importante para termos trabalho útil.
- Vamos considerar que o sistema parte de um estado inicial *específico* e é levado a um estado final *específico*.
- Temos dois sistemas auxiliares
 - Um para onde o trabalho é transferido (reservatório de trabalho reversível, RWS): Sistemas com paredes adiabáticas impermeáveis fixas e para que todos os processos são quase-estáticos.
 - Outro com que podemos trocar calor (reservatório de calor reversível, RHS): Sistemas com paredes impermeáveis fixas e para que todos os processos são quase-estáticos.
- O teorema do trabalho máximo estabelece que: **Para todos os processos que levam o sistema principal de um estado inicial específico para um estado final específico, o trabalho máximo entregue é máximo (e o calor trocado é mínimo) para processos reversíveis.** Além disso, o trabalho entregue e o calor trocado são os mesmos para todo processo reversível.



Digitalizado com CamScanner

- Se T for a temperatura da fonte de calor reversível, a transferência de calor $\bar{d}Q$ causa um aumento de entropia de acordo com a relação para processos quase-estáticos $\bar{d}Q = TdS$.
- As interações externas do reservatório de calor reversível são completamente descritas pela capacidade térmica $C(T)$. Portanto, a mudança na energia de um reservatório de calor reversível é $dU = \bar{d}Q = C(T)dT$ e a mudança na entropia é $dS = (C(T)/T)dT$

- **Exercício complementar a lista 2:**

Ler e reproduzir detalhadamente a demonstração do teorema do trabalho máximo que se encontra nas páginas 104, 105 e 106 do livro do Callen.